

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

На правах рукописи

ТЕРЕХОВ ИВАН ВЛАДИМИРОВИЧ

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОЛИГОМЕРНЫЕ
АРИЛОКСИЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНЫ И ПОЛИМЕРНЫЕ
КОМПОЗИЦИИ НА ИХ ОСНОВЕ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
**Филатов Сергей
Николаевич**

Москва – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	6
1.1 Цикло- и полифосфазены	6
1.2 Органоциклофосфазены	12
1.3 Функциональные арилоксициклофосфазены	16
1.3.1 Арилоксициклофосфазены с гидроксильными группами	17
1.3.2 Арилоксициклофосфазены с аминогруппами	19
1.3.3 Арилоксициклофосфазены, содержащие двойные связи	21
1.3.4 Арилоксициклофосфазены с эпоксидными группами	22
1.4 Методы получения функциональных групп	23
1.4.1 Эпоксидирование	23
1.4.2 Защитные группы фенолов	28
1.4.3 Защитные группы аминов	34
1.5 Применение функциональных арилоксициклофосфазенов	36
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	46
2.1 Характеристика исходных соединений	46
2.2 Методики синтеза	48
2.3 Методы исследования	62
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	67
3.1 Синтез и свойства аминоксодержащих арилоксициклофосфазенов	67
3.2 Получение гексазамещенного гидроксиарилоксициклотрифосфазена	80
3.3 Синтез эпоксисодержащих фосфазеновых олигомеров эпоксидированием ненасыщенных связей	87
3.4 Гидрокси- и эпоксисодержащие арилоксициклофосфазены с регулируемым количеством функциональных групп	92
ВЫВОДЫ	110
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	112
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	113

ВВЕДЕНИЕ

С момента появления первых работ, связанных с гибридными органо-неорганическими соединениями, интерес к ним постоянно возрастает. За счет своей структуры особое место среди них занимают цикло- и полифосфазены. Являясь неорганическими по своей природе, они, благодаря возможности замещения атомов хлора на различные органические радикалы, могут обладать уникальными свойствами за счет сочетания типичных свойств органических и неорганических соединений. Благодаря устойчивости к горению, значительной термостойкости, стойкости к различным излучениям, биологической инертности и высоким механическим показателям, олигомерные и полимерные фосфазены нашли применение в различных областях науки и техники в качестве гидравлических жидкостей и смазок, средств доставки лекарств, ионных жидкостей, ядер для создания уникальных дендримерных структур, в тканевой инженерии и пр.

Отдельно следует отметить использование органофосфазенов в качестве добавок-модификаторов, улучшающих свойства полимерных композиционных материалов, что продиктовано постоянно возрастающими требованиями к материалам с повышенными эксплуатационными характеристиками в различных областях науки и техники. Благодаря комплексу своих уникальных свойств и возможности химически встраиваться в полимерную цепь применение для этих целей функциональных органофосфазенов позволяет не только решить указанные проблемы и существенно упростить процесс создания новых высокотехнологичных полимерных материалов.

Судя по количеству публикаций в научной периодике, посвященных синтезу и применению органофосфазенов, интерес к этим соединениям постоянно возрастает, что связано с большой вариативностью их применения. Среди наиболее известных ученых в этой области можно выделить Г.Р. Олкока, М. Беке-Геринг, М. Глериа, В.В. Киреева, Д. Кумара и др. Но несмотря на наличие довольно значительного массива научных исследований и практических разработок в этой области, широкое промышленное применение

органофосфазенов сдерживается сложностью их получения и необходимостью создания промышленно адаптированных методов синтеза. Поэтому исследования и разработка новых методов получения уже известных органофосфазенов, а также синтез новых уникальных олигомерных и полимерных соединений этого класса является актуальной научной задачей.

Целью настоящей работы является синтез олигомерных функциональных арилоксициклотрифосфазенов, содержащих гидроксильные, аминные или эпоксидные группы, способных образовывать химические связи с высокомолекулярными соединениями и эффективно влиять на свойства композиционных материалов на их основе.

Для достижение поставленной цели были решены такие задачи, как получение и характеристика гексазамещенных арилоксициклофосфазенов, содержащих до шести вышеперечисленных групп, исследование свойств и возможности применения олигофосфазенов в качестве добавок, улучшающих свойства полимерных материалов. В ходе выполнения работы были синтезированы и охарактеризованы при помощи современных методов анализа ряд функциональных фосфазенов и определены оптимальные условия их получения. Проверка практически ценных свойств была осуществлена в соответствии с системой государственных и международных стандартов.

Полученные соединения представляют интерес как с научной, так и с прикладной точек зрения. Так в работе разработан новый более эффективный метод синтеза гексакис-п-аминофеноксциклотрифосфазена (АЦФ) с использованием защитной азометиновой группы и установлена высокая эффективность АЦФ как отвердителя-модификатора композиций на основе эпоксидных олигомеров. С использованием защитной аллилоксигруппы впервые синтезирован, выделен и охарактеризован гексакис[4-(2-(4-гидроксифенил)изопропил)фенокси]циклотрифосфазен. Разработан удобный способ получения гидроксисодержащих арилоксициклофосфазенов с регулируемым количеством функциональных групп, на основе которых получены олигомеры, содержащие в своем составе метилольные или эпоксидные группы.

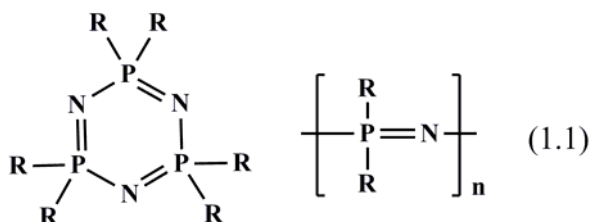
При эпоксидировании ненасыщенных олигофосфазенов надкислотами установлен ряд активности м-хлорнадбензойная > надуксусная > мононадфталевая > надмуравьиная кислота.

Исходя из вышеуказанного, на защиту выносятся следующие положения: новый подход к синтезу п-аминофеноксиклотрифосфазена через защитную азометиновую группу; установление условий получения нового гексазамещенного арилоксициклофосфазена, содержащего шесть гидроксильных групп; синтез эпоксисодержащих фосфазеновых олигомеров методом эпоксидирования; новые гидрокси- и эпоксисодержащие арилоксициклофосфазены с регулируемым количеством функциональных групп и их использование при модификации различных полимерных материалов.

Все эти результаты получены экспериментально, воспроизводимы, с широким и квалифицированным использованием современных физико-химических методов установления структуры и состава полученных соединений. Все полученные данные и положения работы обсуждены на российских и международных научных конференциях, а также опубликованы в российских и международных научных журналах.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Фосфазены являются интересным классом соединений, имеющим химическую структуру, основанную на повторении $-P=N-$ звеньев с формальной двойной связью [1], при этом низкомолекулярные циклические производные имеют от 3 до 6 таких звеньев, а высокомолекулярные полимерные фосфазены свыше 10000:

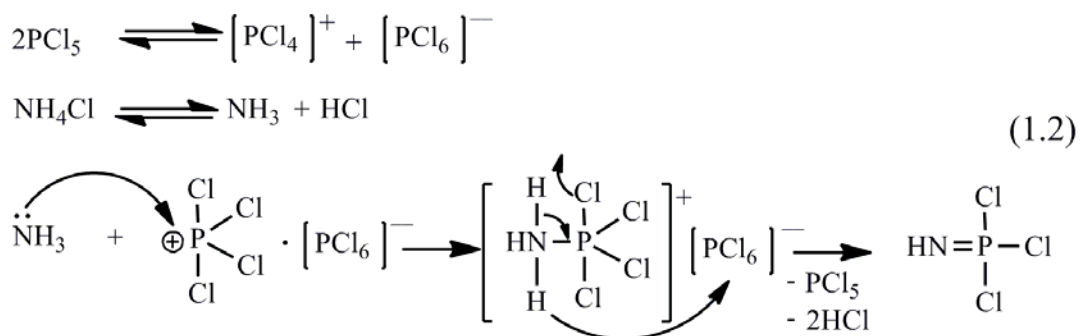


В качестве боковой группы R может выступать обширный ряд различных заместителей, что позволяет получить очень большое количество разнообразных материалов, которые легко находят практическое применения.

1.1 Цикло- и полифосфазены

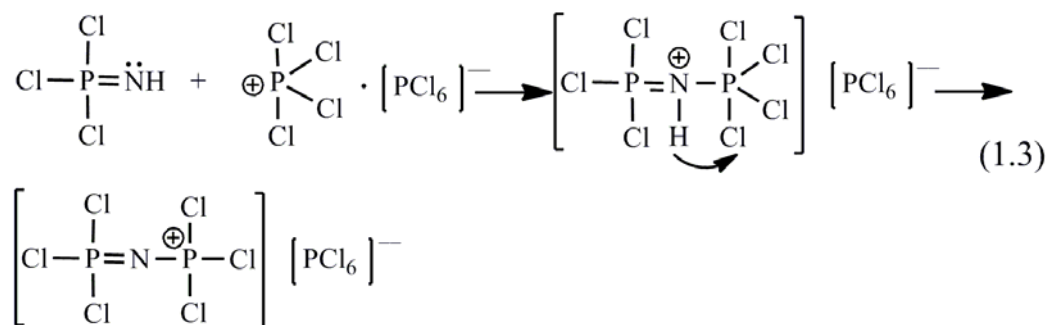
Для получения большинства органофосфазенов наиболее удобными исходными веществами являются галогенфосфазены (в качестве R выступают Cl или F). Либих и Велер в 1834 году впервые получили небольшие количества гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) реакцией хлорида аммония с пентахлоридом фосфора [2]. Позднее Жерар, Лорен, Глэдстоун и Холмс определили состав и молекулярную массу выделенного вещества, а также провели первые исследования его свойств. Шенк и Ромер в 1924 году [3] предложили метод синтеза хлорфосфазенов, являющийся на сегодняшний день основой для всех других разработанных позднее методов.

После детального изучения структуры пентахлорида фосфора и его реакций с аммиаком, с его солями и с различными другими азотсодержащими соединениями, Беке-Геринг привела [4-6] наиболее вероятный механизм образования фосфазенов:

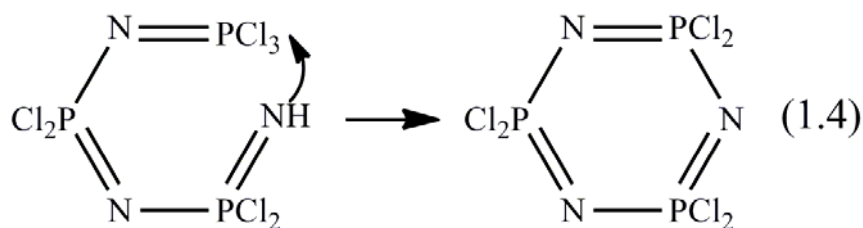


Как видно из приведенного механизма, исходные компоненты вступают в реакцию в диссоциированной форме, при этом происходит нуклеофильная атака аммиаком, выступающим в роли основания Льюиса, по положительно заряженному атому фосфора, после чего полученное производное депротонируется с высвобождением соляной кислоты.

Реакционноспособный трихлормонофосфазен быстро реагирует с новой частицей хлорида фосфора:



Образующаяся соль является устойчивой и ее удалось выделить в чистом виде. Удлинение цепи происходит за счет схожих реакций между образовавшейся солью и аммиаком или трихлормонофосфазеном. С увеличением длины цепи, растворимость продуктов в таких неполярных растворителях, как бензол или хлорбензол, снижается, благодаря чему они выводятся из сферы реакции, что обуславливает преобладание в них низших циклов. Реакцию циклизации можно представить в следующем виде:



Существует большое число вариаций получения хлорфосфазенов данным методом с небольшими изменениями, направленными на улучшения выхода тех или иных продуктов.

Так Эмсли и Уди [7] выделили ряд факторов, влияющих на получение циклических хлорфосфазенов, а именно влияние используемых растворителей (хлорбензол, тетрахлорэтан, о-дихлорбензол, 1,2,4-трихлорбензол и др.), величины частиц NH_4Cl , соотношения реагентов, времени реакции, концентрации в растворе, а также присутствия различных катализаторов (AlCl_3 , ZnCl_2 , TiCl_4 , Al , Zn , Fe и др.). Так небольшой избыток хлорида аммония ведет к образованию низших циклов, в то время как равное или меньшее его количество, по сравнению с пентахлоридом фосфора, приводит к преимущественному образованию низших линейных фосфазенов. Схожих результатов добились и в лаборатории Живухина [8].

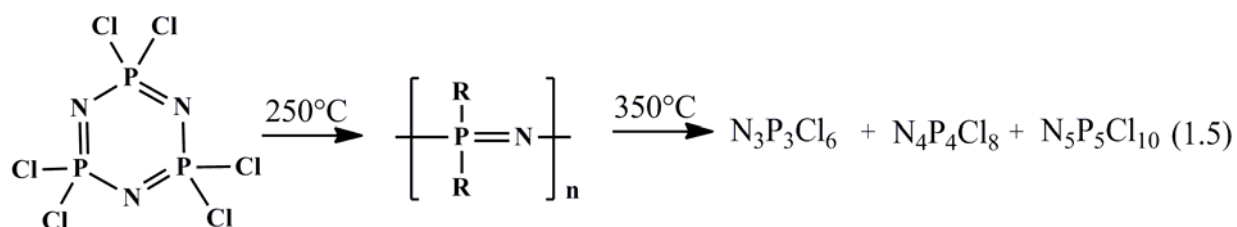
Проведение процесса без растворителей [9] не выявило каких-либо преимуществ, также как и использование низкокипящих растворителей [6], сильно понижающих скорость образования фосфазенов. В последней работе также показано, что использование разбавленных растворов высококипящих растворителей способствует повышению выхода циклических продуктов.

Удобным оказалось проведение реакции в среде пиридина [8, 10], выступающего в роли растворителя и акцептора выделяющегося HCl . В результате его использования время реакции составляет 10-15 минут, при этом достигается выход 80%.

В одной из последних работ по изучению реакции образования хлорфосфазенов [11] было выявлено, что при использовании 2.5-3 мольных % ZnCl_2 по отношению к пентахлориду фосфора полностью прекращается образование линейных фосфазенов, а в продуктах реакции преобладают низшие циклы. Данный факт объясняется стабилизацией растущих фосфазеновых цепей из-за образования комплексов между неподделенной электронной парой конечной $=\text{NH}$ группы и свободной ячейкой ZnCl_2 .

Существует возможность получать перфторциклофосфазены путем реакции с различными фторирующими агентами (например AgF_2 или NaF). Они проявляют более низкую реакционную способность [12], вследствие чего являются более устойчивыми при хранении.

Полученные с помощью описанных методов ГХФ и октахлорциклофосфазены при нагревании до $230\text{--}300^\circ\text{C}$ способны образовывать высокомолекулярные соединения [2]. На практике полифосфазены чаще всего получают нагреванием в ампуле в течение 24-48 ч очищенного гексахлорциклотрифосфазена до 250°C [2, 13]. При этом образуются прозрачные, эластичные материалы, растворимые в бензоле и тетрагидрофуране и являющиеся стабильными при хранении в сухой атмосфере. Увеличение продолжительности реакции приводит к образованию сшитых полимеров, которые могут набухать в органических растворителях, но не растворяться в них. В присутствии влаги полифосфазены медленно гидролизуются до фосфатов, аммиака и соляной кислоты. При температуре 350°C под вакуум полидихлорфосфазены деполимеризуются до циклических тримерных и тетрамерных олигомеров:

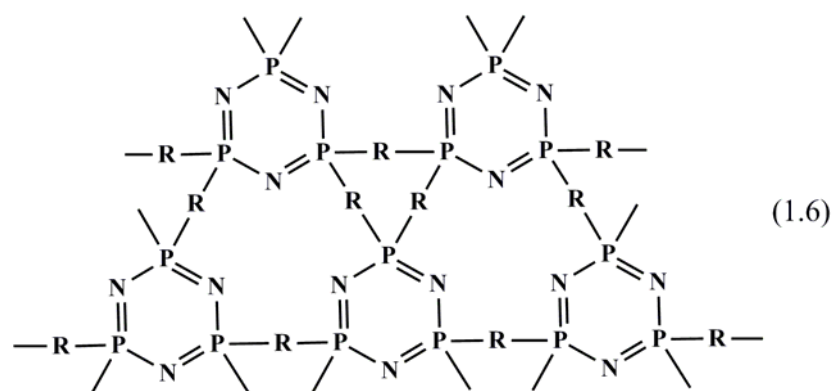


Существуют различные модификации данного метода, разработанные многими исследователями на протяжении последних 65 лет [2, 13-22]. В данных работах исследовалось влияние на реакцию полимеризации температуры, использования различных катализаторов [2, 14, 21, 22], таких как сухой кислород, органические кислоты и их соли, эфиры, кетоны, спирты, металлы (цинк, олово, натрий) и серы, а также использования различных растворителей [2, 14, 21]. Было выяснено, что полимеризация ГХФ может происходить не только под воздействием температуры, но и при фотохимическом иницировании, обработке рентгеновским излучением, в условиях плазмы и в ионизирующем излучении масс-спектрометра [14].

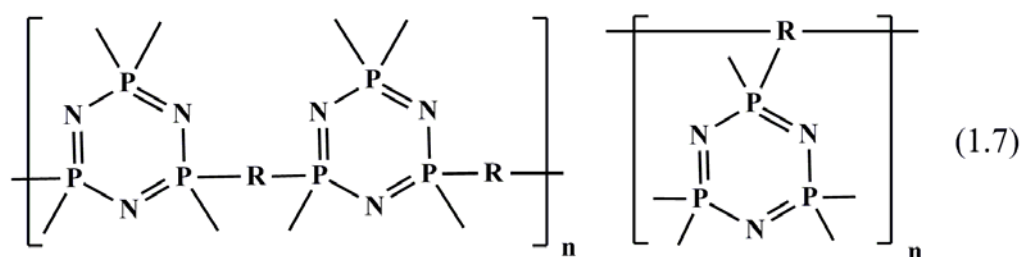
В последнее время появились альтернативные методы получения полифосфазенов, а именно с помощью реакций между низкомолекулярными реагентами (PCl_5 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и др.) [23], низкомолекулярными линейными олигомерными фосфазенами, а также с использованием различных хлорированных или замещенных фосфораниминов и фосфоранов [14]. Поликонденсация низкомолекулярного мономера трихлорфосфазодихлорфосфонила $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ позволяет получить полифосфазены с лучшими выходами [14], более предсказуемой молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением. В то же время использование замещенных фосфораниминов позволяет получать полиорганфосфазены без стадии замещения атомов хлора на органический радикал.

Такие недостатки получения полифосфазенов, как плохая воспроизводимость результатов, очень широкое молекулярно-массовое распределение, дороговизна исходных компонентов и оборудования, а так же многостадийность способствовали развитию альтернативных методов синтеза органо-неорганических полимеров, содержащих фосфазеновые участки в своем составе [2].

Так, использование бифункциональных органических радикалов в реакциях замещения атомов хлора в ГХФ позволяет получить жесткие высокосшитые цикломатричные полимеры [2], строение которых можно представить в следующем общем виде:



При этом, замещая часть атомов хлора на какой-либо монофункциональный радикал [1, 2], можно получить органо-неорганические полимеры различного строения:



Данные полимеры синтезируют несколькими методами. Один из них – это синтез циклолинейных фосфазенов замещением части атомов хлора в ГХФ на монофункциональный радикал с целью понижения его функциональности и предотвращения активной сшивки, с последующей реакцией образовавшегося вещества с бифункциональными соединениями [1, 2, 24-28]. При использовании соединений с разными функциональными группами таким методом получают мономеры, которые в дальнейшем подвергают реакции поликонденсации, а при использовании радикалов с одинаковой функциональностью образование высокомолекулярного соединения происходит уже на стадии замещения атомов хлора. Данным методом получали органо-неорганические полиэфиры [24, 25], полиимиды [26] и полиуретаны [27].

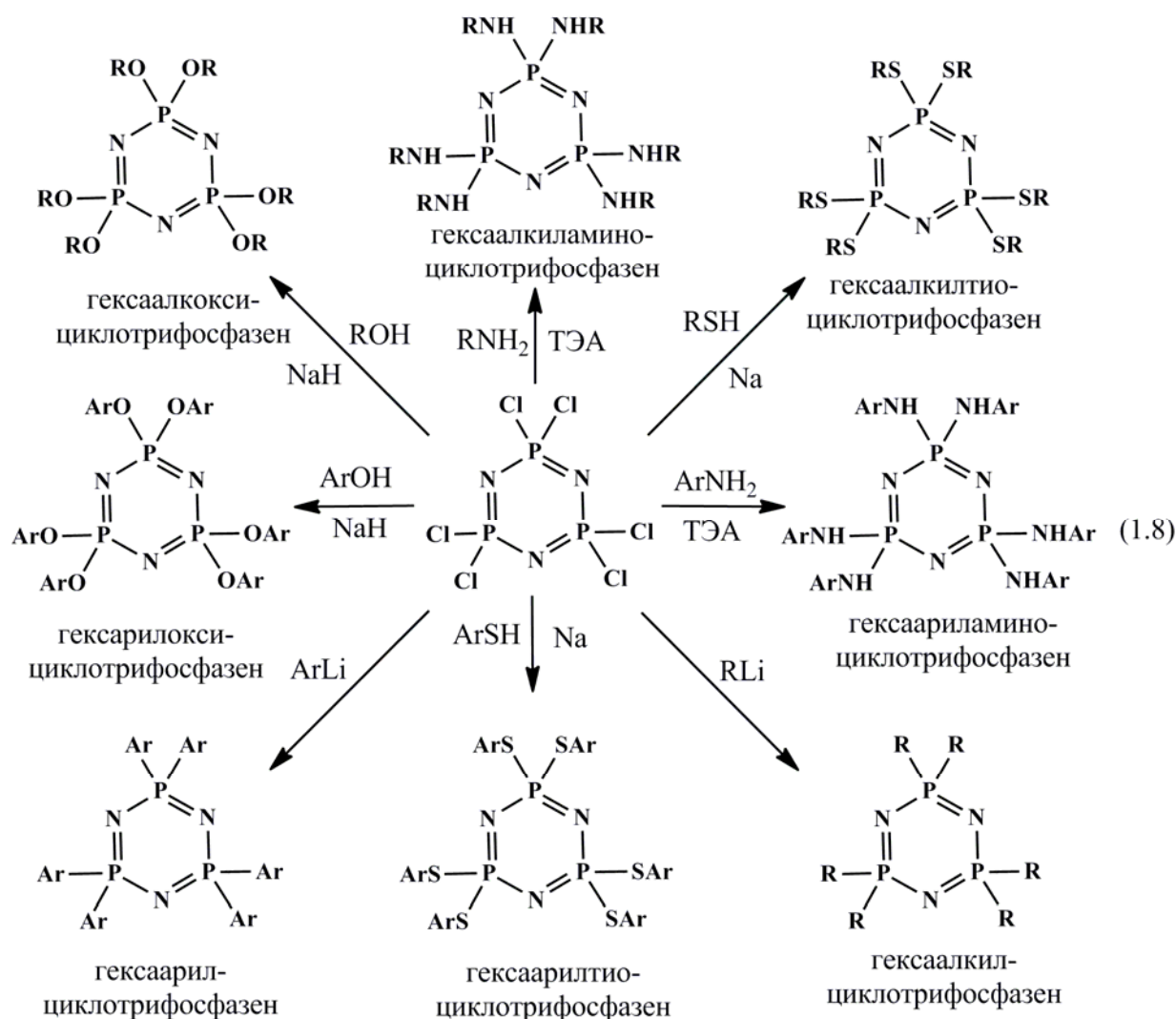
Другим методом является получение циклофосфазенов, содержащих в одном из присоединенных радикалов олефиновую группу [28-33]. Данные фосфазены легко вступают в радикальную полимеризацию или сополимеризацию по кратной связи с различными органическими олефинами, например, метилметакрилатом или виниловыми мономерами, образуя полимерную цепь, содержащую фосфазеновые кольца в боковых заместителях. Такие полимеры можно получить и реакцией поликонденсации. В работе [34] для этого один из атомов хлора в ГХФ замещали на 3,5-диметоксифенокси радикал с последующим снятием защитных групп до образования (3,5-дигидроксифенокси)(пентафенокси)циклотрифосфазена, который легко вступает в реакцию поликонденсации с диизоцианатами с образованием термостойких полиуретанов.

Следует отметить, что органо-неорганические циклосшитые и циклолинейные фосфазены, а также полимеры с боковой фосфазеновой группой проявляют лучшие термические и механические свойства [1, 3, 24-34], по

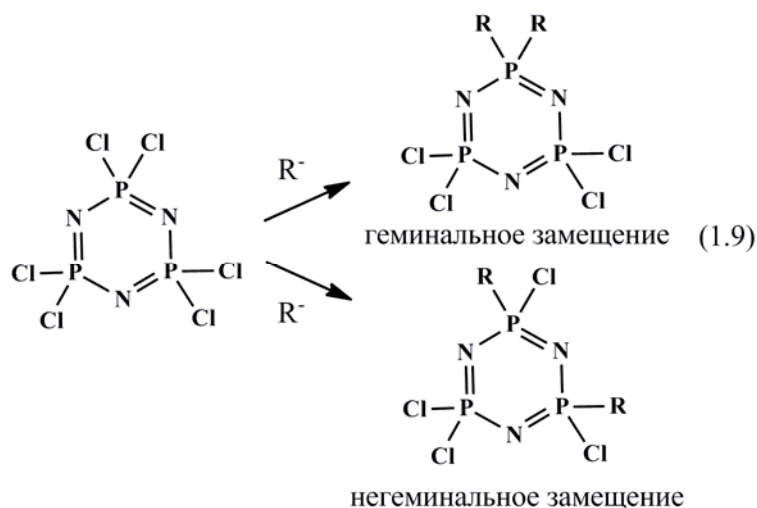
сравнению с органическими аналогами, и являются перспективными материалами для многих областей науки и техники. Использование для их синтеза различных органоциклофосфазенов открывает широкие перспективы получения новых органо-неорганических материалов с ценными свойствами.

1.2 Органоциклофосфазены

Для получения органо-неорганических материалов из фосфазенов атомы хлора в ГХФ или других циклических фосфазенах замещают на органический радикал. На сегодняшний день известно восемь основных типов заместителей в органоциклофосфазенах, получаемых в результате нуклеофильного замещения атомов галогенов у атома фосфора [1]:



Замещение атомов хлора в ГХФ может происходить геминально и негеминально, в зависимости от природы нуклеофила:



Замещение атомов галогенов во всех типах галогенфосфазенов на алкокси-, арилокси- или тиорадикалы происходит без каких-либо затруднений [2]. Алкоголяты, феноляты и алкантиоляты натрия обычно легко реагируют с галогенфосфазенами в инертных растворителях с образованием растворимого в них продукта и нерастворимой соли.

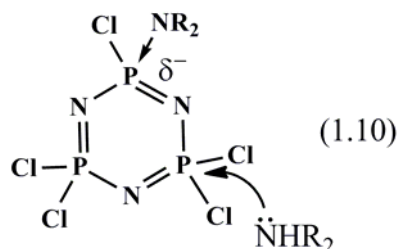
Альтернативным методом является замещение атомов хлора спиртами, фенолами и меркаптанами в присутствии третичных аминов, таких как триэтиламин (ТЭА) или пиридин, в среде которых кроме легкого образования нуклеофильного аниона происходит акцептирование образующейся соляной кислоты с образованием ее соли с амином, которая выпадает в осадок.

Образование арилокси- и большинства алкоксифосфазенов идет по негеминальному механизму, в то время как этилтио- и фенилтиогруппы способны замещать атомы хлора геминально [35]. Отличия в порядке замещения атомов галогенов в фосфазенах нуклеофилами RO^- и RS^- , проходящим по $\text{S}_{\text{N}}2$ механизму, скорее всего связаны со стерическими затруднениями в случае фенокси радикалов и сильной поляризуемостью RS-P-Cl участка, в сравнении с RO-P-Cl , в случае фенилтиогруппы, вследствие чего атака нуклеофила происходит по тому же атому фосфора.

Алифатические амины частично присоединяются к фосфазену уже при 25°C , но добиться полного замещения удастся только в жестких условиях [2] при повышенных температурах, например, в кипящем бензоле или при $140-180^\circ\text{C}$ под давлением. В то же время анилин или различные производные анилина

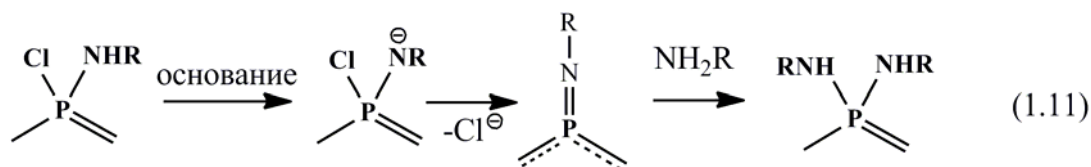
полностью замещают атомы хлора в более мягких условиях. Еще более жесткие условия требуются при замещении вторичными аминами. Так полное замещение атомов хлора в ГХФ диметиламином происходит только в кипящем ксилоле.

Три главных фактора влияют на картину аминолита. Первый из них это возможность сильного электроннодонорного заместителя образовывать частично отрицательный заряд на атоме фосфора, тем самым направляя атаку второго нуклеофила в негеминальное положение:



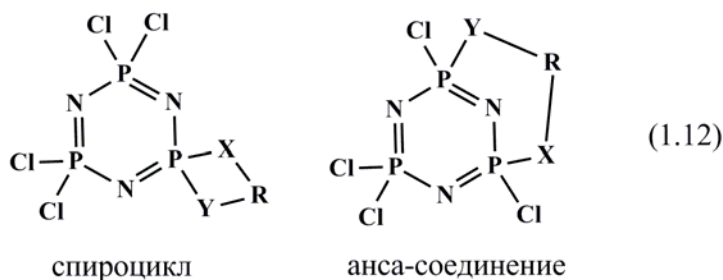
Такой механизм объясняет негеминальное замещение вторичными аминами. Вторым фактором является, скорее всего, стерический, мешающий объемным заместителям атаковать уже замещенный атом фосфора.

Последним фактором, способствующим замещению галогенов некоторыми первичными аминами по геминальному механизму, например трет-бутиламином, является возможный отрыв атома водорода от уже присоединившейся аминогруппы с образованием промежуточного имина:



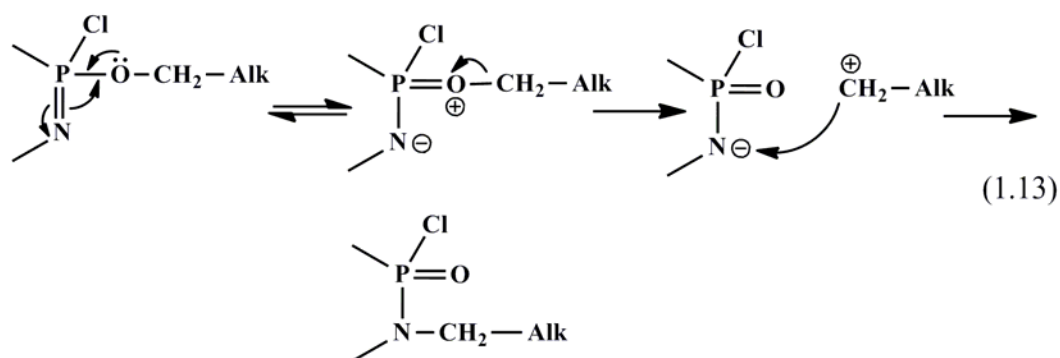
Геминальному замещению так же могут способствовать водородные связи между присоединяющимся и уже присоединившимся аминами.

Взаимодействием бифункциональных нуклеофилов с циклофосфазенами можно добиться либо сшивания продуктов реакции, либо, в зависимости от пространственного расположения функциональных групп, получить спироциклические фосфазены или анса-соединения [1, 2]:



При этом нуклеофилы могут быть как одинаковые, так и разные, как например в случае образования спироцикла при реакции ГХФ с о-аминофенолом.

Отличительной особенностью алкоксипроизводных фосфазенов является возможность фосфазен-фофазановой перегруппировки, которая происходит благодаря наличию неподелённой электронной пары у атома кислорода и, как следствие, значительному +M эффекту:



Образующиеся фосфазаны являются нестабильными и могут подвергаться в дальнейшем гидролизу. В свою очередь отсутствие перегруппировки в случае фенолов связано со значительным электроноакцепторным эффектом ароматического кольца и образованием сопряжения с участием неподеленной электронной пары кислорода [36], что делает арилоксифосфазены более подходящими кандидатами для получения гибридных органо-неорганических материалов.

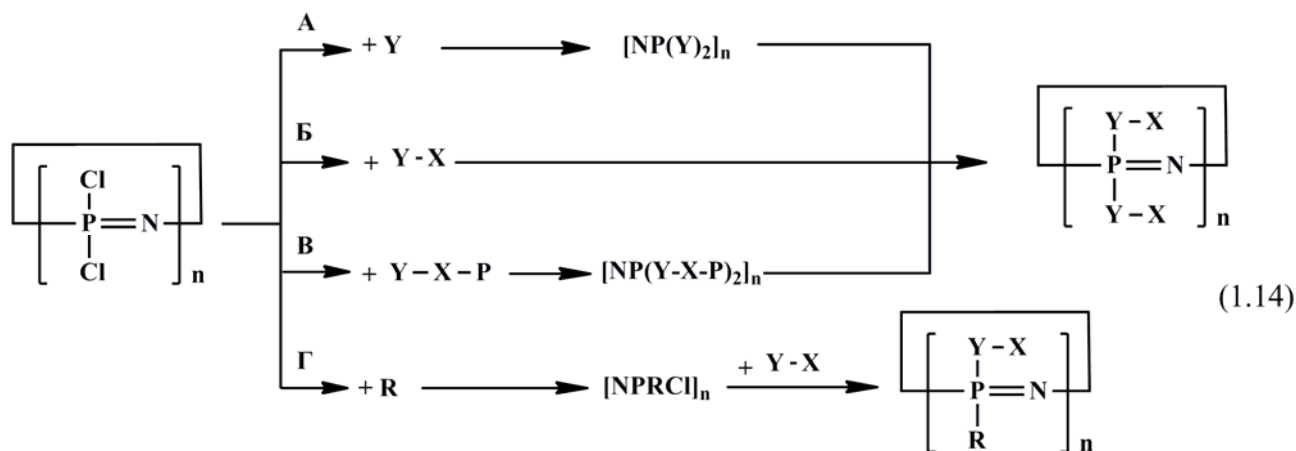
Описанными методами на сегодняшний день [1] получено и охарактеризовано более 5000 различных органических производных фосфазенов, возможными применениями которых являются получение циклолинейных и цикломатричных соединений [1, 2, 24-28], полимеров, содержащих фосфазены в боковых группах [28-34], использование в качестве неорганических гидравлических жидкостей и смазок [1], получение биологически важных

субстратов (например противораковых агентов [37], инсектицидов, различных пестицидов и удобрений [1]), катализаторов и красителей, использование в качестве ядра для получения дендримеров [38], получение инициаторов для анионной полимеризации [1], фоточувствительных материалов и фотостабилизаторов, модификаторов полимеров и субстратов для распознавания молекул.

1.3 Функциональные арилоксициклофосфазены

Внедрение функциональных групп в циклические и полимерные фосфазены для получения новых веществ с различными физическими и химическими свойствами является одной из самых важных задач в химии фосфазенов [39]. Наличие в молекулах арилоксифосфазенов функциональных групп открывает широкие перспективы для получения на их основе самоорганизующихся наноразмерных структур с заданной формой и геометрией [40], а также различных дендримеров.

Основными трудностями получения таких соединений является либо сшивание полифункциональных фосфазенов присоединяемыми би- и полифункциональными соединениями, либо стерические затруднения при присоединении объемных групп. На сегодняшний день разработано несколько методов получения функциональных арилоксициклофосфазенов:



Метод «А» подразумевает под собой реакцию галогенфосфазенов с нуклеофилом Y с образованием соединения $[\text{NP}(\text{Y})_2]_n$ и последующую химическую модификацию радикала Y до образования функциональной группы

Х. При получении функциональных фосфазенов методом «Б» при нуклеофильном замещении атомов галогена используют би- и полифункциональные заместители $Y-X$, у которых только группы Y могут вступать в реакцию с фосфазеном. Еще одним методом получения таких фосфазенов является использование соединений типа $Y-X-P$, в которых реакционноспособная группа X закрыта защитной группой P , удаляемой после замещения всех атомов галогенов (метод «В»).

Метод «Г» отличается тем, что на выходе получается фосфазен с пониженной функциональностью. Это достигается тем, что на первой стадии часть атомов хлора в фосфазене замещается на монофункциональный радикал R , после чего оставшиеся атомы галогена замещаются на ди- или полифункциональный радикал $Y-X$, в которых оба радикала способны к замещению атомов хлора, но реакция идет предпочтительно только по одному из них. При использовании данного метода чаще всего получается смесь веществ с разной функциональностью, а так же частично сшитые продукты реакции.

С помощью этих методов ученым удалось синтезировать и охарактеризовать различные функциональные фосфазены [1, 2, 39] с альдегидными, аминными, карбоксильными, гидроксильными, сульфо- и нитрогруппами, получали фосфазены, содержащие кратные связи и различные комплексы.

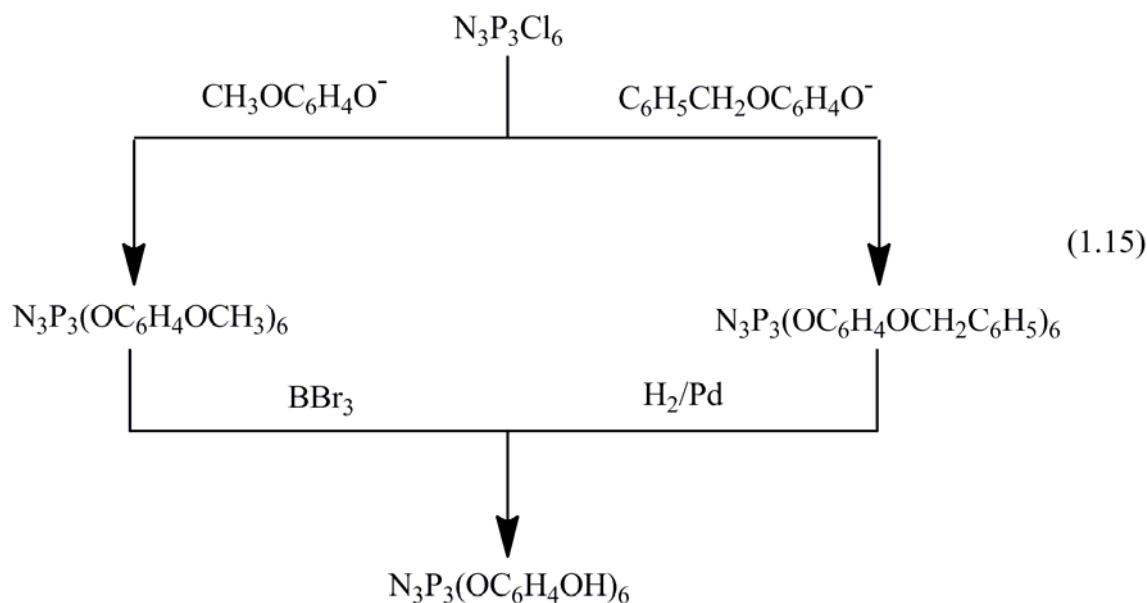
Среди функциональных арилоксифосфазенов наибольший интерес представляют такие соединения, как гидроксисодержащие арилоксициклотрифосфазены, аминозамещенные фосфазены, фосфазены содержащие двойные связи и эпоксидные арилоксифосфазены [1, 41], так как с их помощью можно получить высокотехнологичные полимерные композиционные материалы.

1.3.1 Арилоксициклофосфазены с гидроксильными группами

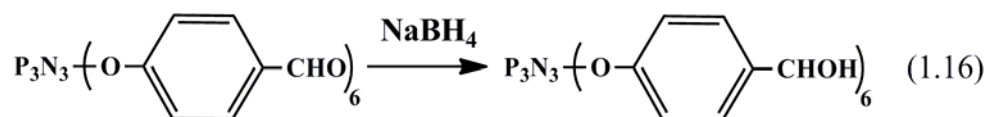
Синтез производных фосфазенов, содержащих свободные гидроксильные группы, является важной задачей в современных исследованиях в области фосфазенов [1, 41], так как эти соединения являются перспективными

промежуточными продуктами при получении широкого спектра соединений и материалов с улучшенными характеристиками, использующихся в различных областях науки [42-57].

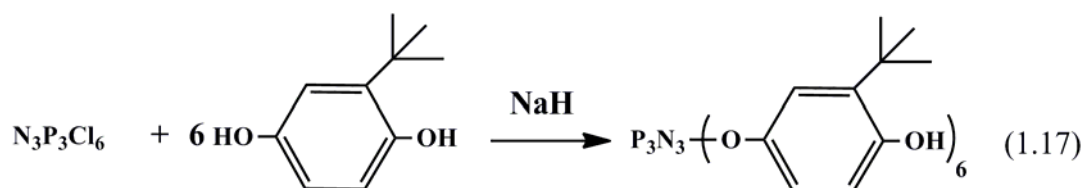
Первые работы в данной области были проведены в 1969 году [57], где гексакис(4-гидроксифенокси)циклотрифосфазен был получен реакцией ГХФ с метоксифенолом с последующим переводом метокси-группы гексакис(4-метоксифенокси)циклотрифосфазена в гидроксильную его обработкой водной смесью HBr и уксусной кислоты. Медици и сотр. предложили другой метод, заключающийся во взаимодействии $-\text{OCH}_3$ группы с BBr_3 с последующим гидролизом образовавшегося борного соединения [39]. Ими же было предложено использовать бензилокси группу вместо метокси группы в качестве защиты гидроксила фенола, которую удаляют гидрированием на палладиевом катализаторе:



Помимо указанных методов получения свободных гидроксильных групп на фосфазене с помощью метокси- [39] и бензокси- [39, 42-44] групп известно использование тетрагидропиранильной защитной группы [43]. Метилольные группы в составе арилоксифосфазенов удобно получать восстановлением альдегидных групп, как например в гекса(п-формилфенокси)циклотрифосфазене [46-48]:



При использовании в реакции замещения атомов хлора в ГХФ бифункционального нуклеофила, способного, благодаря наличию в нем дополнительного объемного радикала, реагировать только по одной группе, так же удастся выделить индивидуальное гексазамещенное производное, содержащее гидроксильные группы [49]:



Частичным замещением атомов хлора в ГХФ на монофункциональный радикал с дальнейшим замещением оставшихся атомов хлора бифункциональными фенолами [50] также удастся получить арилоксирадикалы с гидроксигруппами, но при этом их функциональность получается ниже.

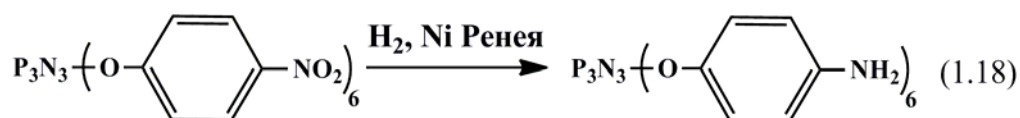
Фосфазены с гидроксильными группами нашли применение в качестве хороших осаждающих агентов в органическом синтезе [42], материалов для биомедицины [45, 56], а также в качестве исходных веществ для синтеза новых соединений, в частности модификаторов различных полимерных материалов [43-53, 55].

1.3.2 Арилоксициклофосфазены с аминогруппами

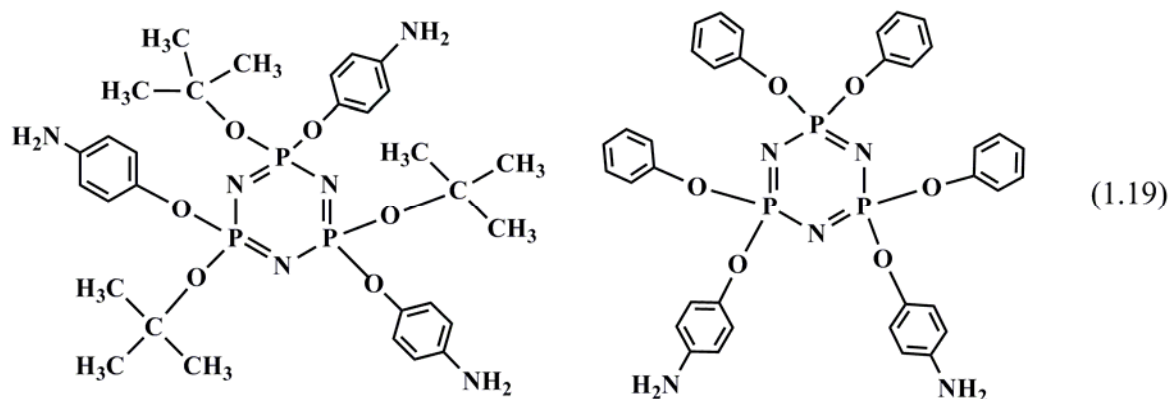
Аминофеноксиклотрифосфазены, полученные еще в шестидесятых годах XX века, в настоящее время остаются интересными и перспективными объектами исследований, нашедших широкое применение в различных областях техники [58-70]. Их используют в качестве огнеупорных добавок для эпоксидных смол [59-62], промежуточных веществ при приготовлении бис- и трис-малеимидных производных, способных к дальнейшей полимеризации с образованием негорючих и термостойких полимеров [63-66], сополимеров при синтезе различных полиамидов [67] и полиимидов [26, 68] с улучшенными электрическими и механическими свойствами, высокой термической и

химической стабильностями, хорошей устойчивостью к растворителю, пламени и нагреванию. Помимо этого они нашли применение в качестве темплатов для синтеза функциональный полиаминоксилот [69, 70], которые могут быть использованы как матрицы для иммобилизации различных хромофоров.

Так как реакции циклических фосфазенов с бифункциональными соединениями вроде п-аминофенола неизбежно приводят к образованию высоко-сшитого полимера [71], были разработаны другие методы получения полифункционального аминифеноксикллотрифосфазена. Первое упоминание о синтезе таких фосфазенов было сделано Герхардом Оттманом в 1967 году [72]. Гексааминофеноксикллотрифосфазен был получен каталитическим гидрированием гексанитрофеноксикллотрифосфазена над никелем Ренея в растворе анилина:



В дальнейшем гидрирование над никелем Ренея было заменено гидрированием над оксидом платины [61-70] с целью увеличения выхода продукта реакции. Для избегания активной реакции сшивания при синтезе производного ГХФ и п-аминофенола использовали частичное замещение атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене различными соединениями, такими как изопропоксид натрия [58, 60] или феноксид натрия [59, 60]:



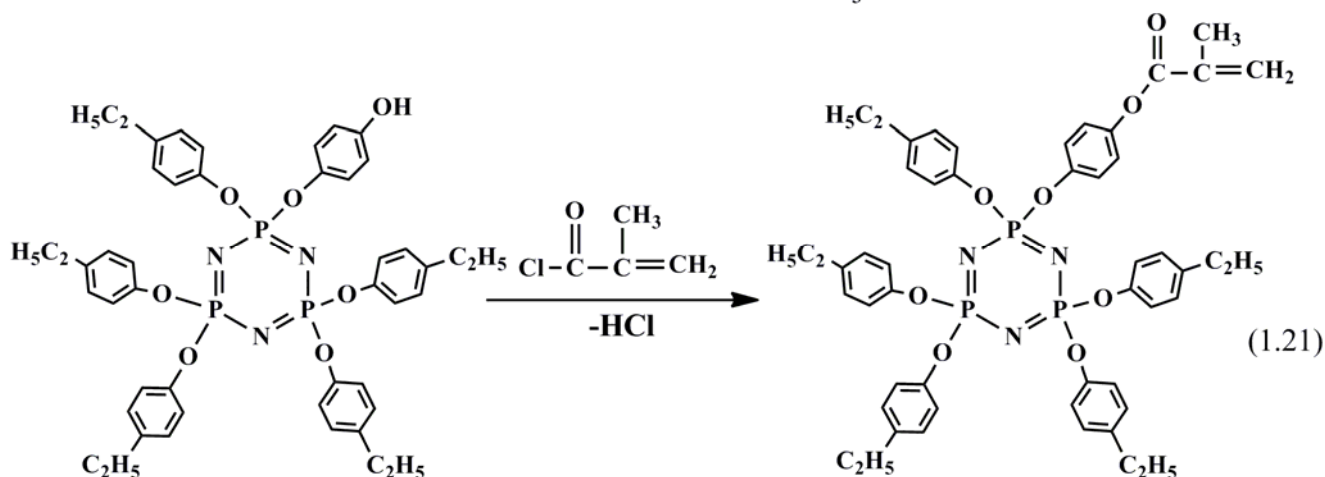
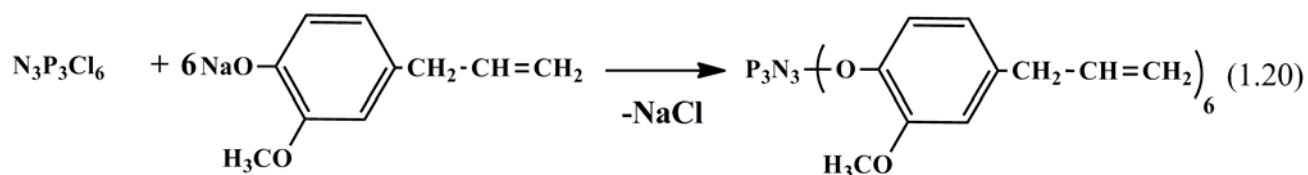
Аминифеноксикллотрифосфазены могут также быть получены через кислотный или основной гидролиз ацетиламинофеноксикллотрифосфазена, полученного реакцией гексахлорциклотрифосфазена с ацетиламинофенолом [60].

Однако данный метод не получил широкого распространения ввиду неустойчивости фосфазенового цикла в условиях гидролиза.

1.3.3 Арилоксициклофосфазены, содержащие двойные связи

Синтез арилоксициклотрифосфазенов с ненасыщенными углеродными связями является важной задачей в химии фосфазенов по двум причинам [41]. Первая – это возможность получать на их основе различные классы соединений, вторая – возможность включения фосфазенов, благодаря двойным связям, в цепь различных полимеров при полимеризации, что способствует повышению их термостабильности и негорючести.

Получают арилоксициклотрифосфазены с двойными связями либо реакцией ГХФ с нуклеофилом, уже содержащим двойную связь, например с эвгенолом [73], либо взаимодействием функционального арилоксициклотрифосфазена с соединением, содержащим кратную связь [74]:



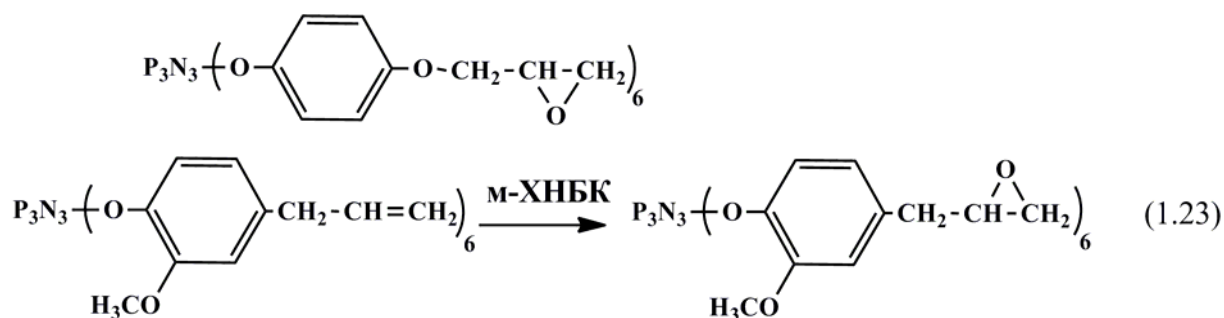
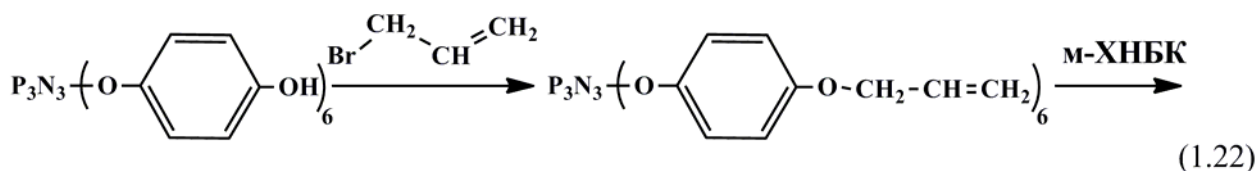
Фосфазены с виниловыми группами редко способны к гомополимеризации, но зато легко вступают в реакцию сополимеризации. Так 2-(4'-винил-4-бифенилокси)пентахлорциклотрифосфазен [33] сополимеризуется со стиролом и акриловыми мономерами, образуя негорючие полимеры.

С другой стороны акриловые циклотрифосфазены, например 2-(4-метакрилоилокси)пентахлорциклотрифосфазен [74], легко подвергаются гомополимеризации и на выходе дают полимеры с очень хорошей термической стабильностью.

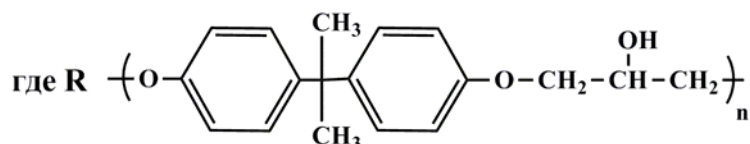
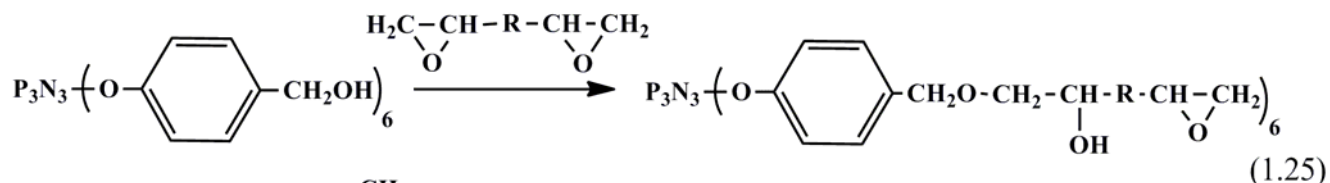
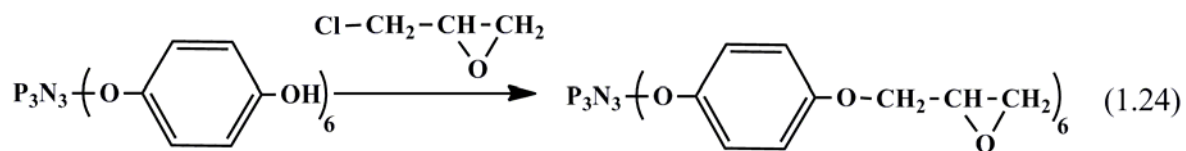
1.3.4 Арилоксициклофосфазены с эпоксидными группами

Достаточно много работ посвящено получению циклотрифосфазенов, содержащих эпоксидные группы в своем составе. Чаще всего их используют в качестве добавок, повышающих термические, механические и огнестойкие характеристики эпоксидных смол [75-80]. Основными проблемами их широкого распространения являются многошаговый синтез и дороговизна процесса, в сравнении, например, с синтезом аминоксодержащих циклофосфазенов [41], используемых для тех же целей.

Одним из основных разработанных на сегодняшний день методов получения индивидуальных эпоксисодержащих циклофосфазенов является эпексидирование м-хлорнадбензойной кислотой (м-ХНБК) ранее полученных соединений с двойными связями [52, 73]:



Альтернативным методом получения эпоксисодержащих фосфазенов без использования дорогих и неустойчивых при хранении надкислот является реакция гидроксидсодержащих фосфазенов с эпихлоргидрином с дальнейшим образованием оксиранового цикла [52] или реакцией с диглицидиловыми эфирами, например с диглицидиловым эфиром дифенолпропана [76-78]:



Использование последней реакции для получения эпоксисодержащих фосфазенов вызывает большие вопросы, так как согласно со многими литературными данными [1, 2, 71, 72], реакции многофункциональных фосфазенов с бифункциональными соединениями неизбежно ведет к образованию высокосшитых полимеров.

1.4 Методы получения функциональных групп

Как видно большое количество работ по фосфазенам посвящено синтезу арилоксициклотрифосфазенов с эпоксидными, гидроксильными и аминными группами. Однако трудностью синтеза таких фосфазенов является высокая реакционная способность данных групп, ведь амино- и гидроксигруппы активно вступают в реакцию нуклеофильного замещения с исходным галогенфосфазеном, тем самым образуя сшитые молекулы, а эпоксигруппы к тому же подвержены нуклеофильной атаке, как и атом фосфора в реакции его замещения. Разработанные на сегодняшний день способы получения подобных арилоксициклотрифосфазенов чаще всего являются очень трудоемкими и дорогостоящими, поэтому основной задачей на сегодняшний день является оптимизация старых и разработка новых более простых и удобных методов.

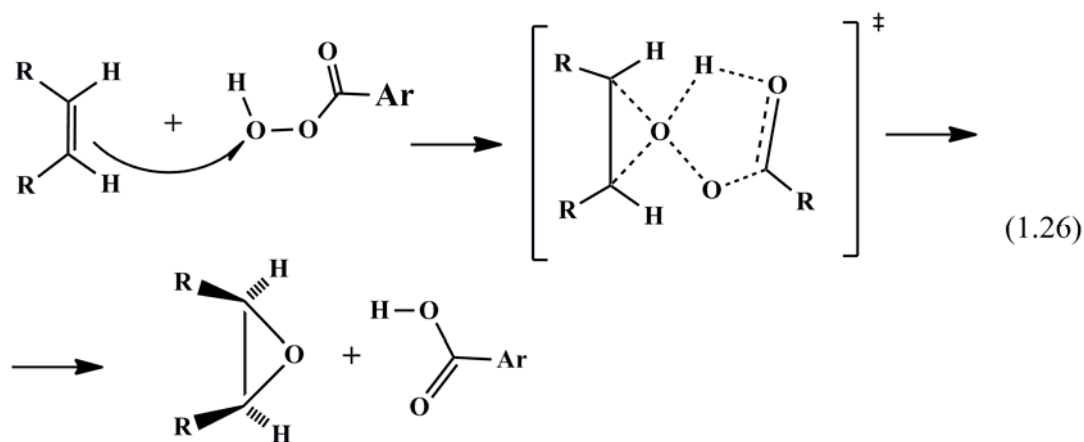
1.4.1 Эпоксидирование

Широко распространенным методом получения эпоксисодержащих арилоксициклотрифосфазенов является метод эпоксидирования двойных связей,

но при этом добиться получения фосфазенов с максимальным количеством эпоксидных групп, особенно в случае с двойной связью аллиловых эфиров, является сложной задачей [55].

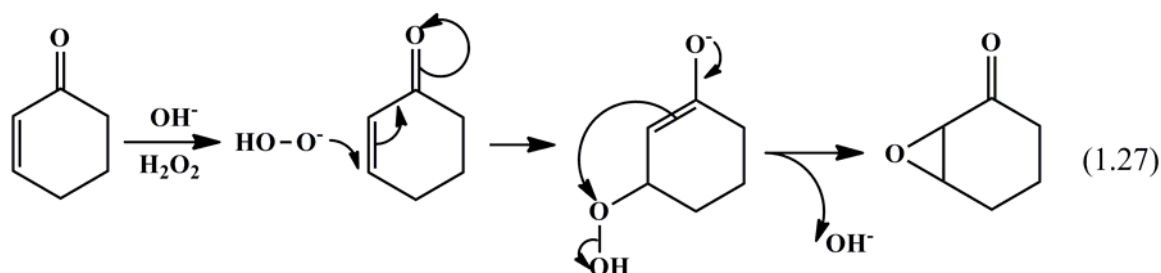
В зависимости, сопряжен алкен с электронно-акцепторными группами или нет, эпоксидирование двойной связи может проходить по двум механизмам, как нуклеофильное или электрофильное присоединение. Понимание данных механизмов особенно важно при практическом получении оксиранов, так как неправильно выбранный реагент, а соответственно и механизм реакции, может приводить к низким выходам целевого продукта или к изменению его оптического строения.

Как правило, двойная связь обладает избытком электронной плотности, поскольку она не содержит групп, которые служили бы акцепторами электронов. Из этого можно сделать вывод, что при эпоксидировании, такие алкены будут играть роль типичных нуклеофилов. При этом самые распространенные эпоксидирующие агенты – надкислоты, могут проявлять электрофильные свойства за счет пероксидного атома кислорода [81]. Механизм реакции между таким нуклеофилом и электрофилом будет выглядеть следующим образом:



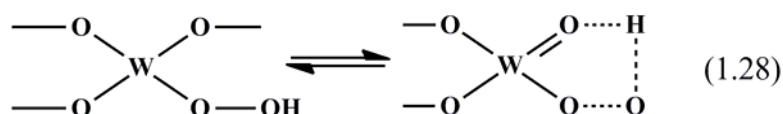
В начале реакции происходит электрофильная атака слабой поляризованной связи O-O на π орбиталь алкена с образованием промежуточного состояния, представленного на схеме 1.26. В дальнейшем происходит разрыв связи O-O и формирование новой карбонильной связи. Электроны связи H-O образуют связь C-O, а водород переходит к кислороду старой карбонильной связи.

Эпоксидирование электронодефицитных алкенов проходит по другому механизму, так как в этом случае они выступают в роли электрофильных агентов взаимодействующих с нуклеофилами (пероксид водорода, гидразин и т.д.):



Пероксид водорода при этом позволяет эпоксидировать алкены без получения промежуточных соединений.

Выделяют два метода получения оксиранов у электронодефицитных олефинов: с использованием катализатора и без него. Сильно электрофильные алкены легко эпоксидируются щелочным раствором перекиси водорода. В том случае, когда двойная связь не так сильно электрофильна, эпоксидирование проводят с перекисью водорода, которая вовлечена в комплекс с переходными металлами катализатора. Катализаторами чаще всего выступают оксиды вольфрама и молибдена [82], которые в присутствии перекиси водорода окисляются до надкислот и диссоциируют в пероксианионы (HWO_5^- , HMoO_5^-). Пероксивольфрамовая кислота образуется достаточно быстро ($\text{H}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{WO}_5 + \text{H}_2\text{O}$), а ее анион выступает в роли электрофильного агента и существует в циклическом виде с образованием внутримолекулярных связей:



Образование оксиранового цикла идет через электронодонорный акцепторный комплекс.

По схожему механизму в реакции эпоксидирования участвуют галогенватистые кислоты (HOCl , HOF) и их соли (NaOCl), если представить их как продукты замещения в H_2O_2 гидроксильной группы на галоген по типу образования хлорангидридов карбоновых и неорганических кислот.

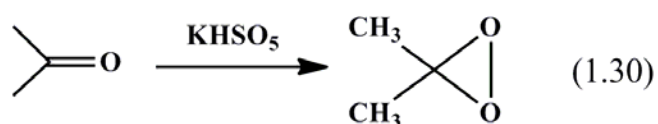
Алкилгидропероксиды, не содержащие в алкильной части электроноакцепторных заместителей (трет-бутилгидропероксид, 1-фенилэтилгидропероксид и др.), самостоятельно при умеренных температурах олефины не эпоксируют. Однако после 60-х годов прошлого века, было разработано большое количество способов эпоксидирования оксиранов в присутствии катализаторов [83, 84] – металлов IV, V и VI групп (в основном Mo, W, V, Ti, Cr). Эти металлы являются эффективными катализаторами, улучшающими разрыв O-O связи в гидропероксидах, имеют большой заряд, относительно маленький радиус и частично занятую внешнюю d орбиталь. Такие катализаторы обладают свойствами кислот Льюиса и должны находиться в высшей степени окисления. Активность каталитического воздействия падает в ряду $Mo > W > Ti$. Металлы VIII группы вследствие гомолитического разрыва O-O связи, обладают плохой каталитической активностью. Структура гидропероксида также оказывает влияние на скорость образования лигандов. Так скорость эпоксидирования уменьшается в ряду: фенилэтил-, кумил-, третбутил- и трет-амилгидропероксид. Этот метод получения оксиранов используется не так часто и, в основном, для аллиловых спиртов, что связано с плохой стереоспецифичностью метода и большим количеством катализатора.

Эпоксидирование надкислотами является наиболее изученным и часто используемым способом получения эпоксидов. Впервые данная реакция была открыта Прилежаевым в 1909 году [85]. С тех пор было выпущено много статей посвященных эпоксидированию надкислотами, но на сегодняшний день, самое широкое применение получила м-ХНБК, в первую очередь благодаря стереоспецифичности протекания реакции в её присутствии, а также большой устойчивостью ее при хранении и перевозке. Надкислоты обычно получают из соответствующей кислоты или ее ангидрида путем добавления перекиси водорода [86]. Существуют также целый класс методик по получению надкислот на месте (*in situ*). Обычно эти методы используют для нестабильных надкислот или для устранения побочных реакций. Одним из таких методов является эпоксидирование надмуравьиной кислотой, где в качестве реакционной среды

собой группу веществ, содержащих в своем составе трехчленный цикл, включающий два атома кислорода и один атом углерода.

Эти соединения являются термически нестабильными. Благодаря наличию пероксидной связи, диоксираны обладают окислительными свойствами. Как правило, реакции эпексидирования в их присутствии протекают в мягких условиях и являются высокоселективными. Диоксираны являются электрофильными окислителями, это объясняет их лучшее взаимодействие с олефинами, у которых нет электроноакцепторных групп. Реакцию эпексидирования можно проводить как с раствором диоксирана, так и с получением их на месте (*in situ*).

Наиболее широко применяют диметилдиоксиран, который получают путем окисления ацетона с KHSO_5 :



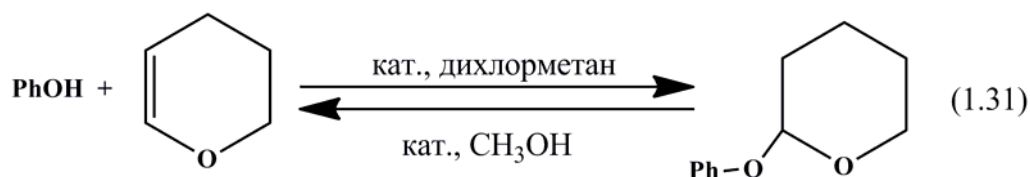
Преимуществом его применения является отсутствие побочных продуктов, кроме ацетона, тогда как при использовании надкислот образуется соответствующая кислота, способная к дальнейшим нежелательным превращениям.

Из всех представленных наиболее распространенных методов синтеза оксиранов из двойных связей самыми удобными являются методы эпексидирования надкислотами, так как они более безопасны в сравнении с другими пероксиорганическими соединениями, являются эффективными даже при комнатной температуре и удобны в хранении. Удобными в использовании являются м-ХНБК, надуксусная, надмуравьиная и мононадфталеваыя кислоты.

1.4.2 Защитные группы фенолов

Одним из способов предотвращения сшивания молекул при синтезе функциональных арилоксициклотрифосфазенов на основе дифенолов является использование защитных групп. На сегодняшний день основными разработанными защитными группа фенолов являются тетрагидропиранильная, хлорацетатная, ацетильная и аллилоксильная защиты [88].

Тетрагидропиранилизация относится к одним из наиболее применяемых методов в последнее время ввиду высокой стабильности образующихся 2-тетрагидропиранильных эфиров в различных реакционных условиях, например, алкильных средах, в присутствии реактивов Гриньяра, алкиллития, гидридов металлов, окислительных реагентов, а также алкилирующих и ацилирующих агентов. Обычно отщепление тетрагидропиранильной группы требует наличия довольно жестких условий. В общем виде данный метод может быть представлен в виде следующей схемы:



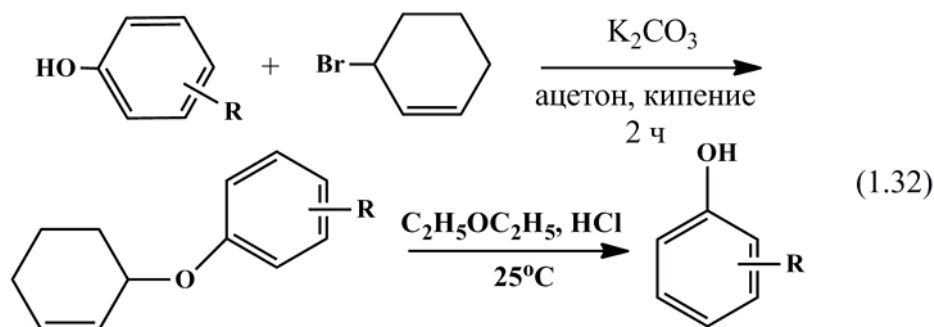
При проведении реакции тетрагидропиранилизации используют различные катализаторы: I_2 , цеолит, $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3$, бензилтрифенилфосфоний трибромид. В работе [89] использован экологичный и рациональный метод защиты спиртов, фенолов и их замещенных дигидропираном, где снятие этой защитной группы происходит в присутствии каталитических количеств активированного угля и H_2SO_4 . Важными достоинствами данной методики является ее применимость для синтеза соединений, имеющих высокочувствительные группы и возможность повторного использования катализатора с небольшим понижением выхода основного продукта.

В работе Деви [90] применяли новый углеродный катализатор с $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$ и $-\text{COOH}$ функциональными группами, изготовленный из глицериновой смолы частичной карбонизацией и сульфированием серной кислотой.

Было выяснено, что этот углеродный катализатор отлично подходит как для синтеза тетрагидропиранового эфира, так и для снятия защитной группы, при этом реакции проводят при комнатной температуре. К достоинствам данного катализатора относятся: простота его изготовления, возможность повторного использования, его высокая активность и высокий выход основных продуктов.

При тетрагидропиранилизации фенолов, где катализатором реакции служит гексагидрат хлорида алюминия [88], реакцию можно проводить при умеренных температурах без применения растворителя. Достоинствами данного метода являются мягкие условия реакции, малая чувствительность к влаге, высокая скорость реакции и легкость осуществления процесса.

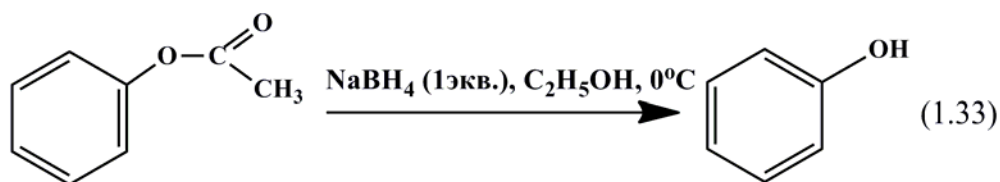
П. Карато с сотр. [91] для защиты моно- и дизамещенных фенолов использовал циклогекс-2-ен-1-ильную группу, снятие которой проводят в кислой среде:



Селективный гидролиз циклогекс-2-ен-1-ил эфиров может быть осуществлен благодаря образованию более стабильного карбокатиона в кислой среде. Данный метод применим и к замещенным соединениям, в которых помимо эфирной группы могут содержаться еще и электронодонорные или электроноакцепторные заместители, такие как –ОН или аллиловые группы.

Для временной защиты гидроксильных групп, чувствительных к щелочам, используют хлорацетатную группу [88], которая может быть селективно отщеплена в присутствии других ацильных агентов под действием нуклеофилов. Помимо водного раствора аммиака, ацетата гидразина, дитиокарбоната гидразина наибольшее распространение в качестве реагента для снятия защиты приобрела мочевины. Но использование этих реагентов имеет ряд недостатков – продолжительность и высокая температура реакции при большом избытке исходных компонентов.

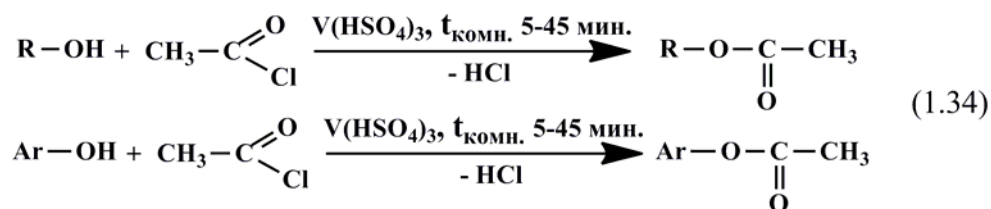
Использование боргидрида натрия при отщеплении хлорацетатной защитной группы оказалось быстрым, селективным и легкоуправляемым [92], при этом защитная группа может подвергаться отщеплению даже при низких температурах и за короткое время:



Наиболее известной защитной группой фенолов является ацетильная, ввиду легкости введения, стабильности к кислым условиям реакции, а также простоты ее удаления в условиях мягкого щелочного гидролиза [88].

На сегодняшний день известен ряд методов для создания ацильных производных, включая гомогенные и гетерогенные реагенты. Однако некоторые из описанных методов имеют ряд существенных недостатков, таких как жесткие реакционные условия, опасные или дорогие реагенты, образование нежелательных или токсичных побочных продуктов, слишком длительное время протекание реакции и низкий выход целевого продукта. Поэтому до сих пор актуальны исследования, проводимые в этой области.

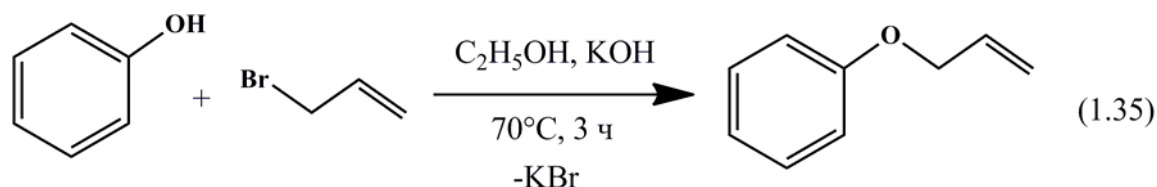
Так в работе Ширини и сотр. [93] предлагается использование нового и эффективного катализатора – $\text{V}(\text{HSO}_4)_3$, который применяется для избирательного ацилирования гидроксильной группы как в алифатическом, так и в ароматическом радикалах:



Достоинствами этого метода являются мягкие условия реакции, возможность использования растворителя, высокие выходы, простота проведения синтеза и избирательное ацилирование гидроксильной группы в присутствии аминов и тиолов.

Среди множества используемых защитных групп фенолов, аллиловые эфиры отличаются легкостью получения и являются достаточно стабильными к гидролизу, как в кислых, так и в основных средах. Специфичность аллилоксигрупп, а также, в большинстве случаев, мягкие условия проведения реакции делает их более привлекательными, по сравнению с другими

функциональными или защитными группами [94]. Постановка такой защиты происходит по следующей схеме:

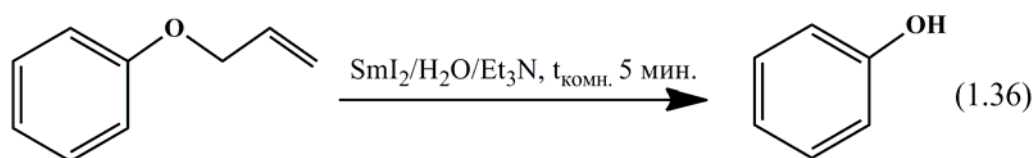


Еще в середине 60-х годов Р. Гигг [95] предложил использовать аллильную группу для защиты гидроксильной в олигосахаридах, где специально разработанный метод снятия защитной группы основывался на предварительной изомеризации аллильной группы с последующим гидролизом енольного эфира.

В результате проведенных исследований были выделены два наиболее подходящих метода снятия защиты: одностадийный и двухстадийный.

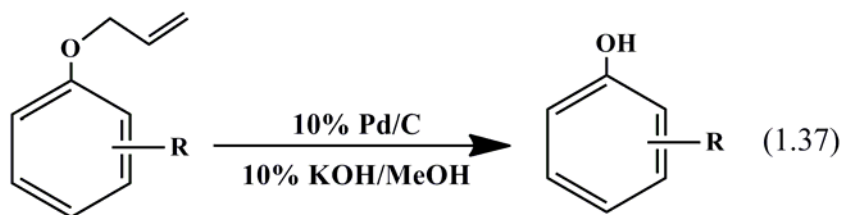
Одностадийный метод снятия защитной группы основан на использовании в качестве катализатора переходных металлов и других реагентов. На первом этапе применяют такие катализаторы, как $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, NaBH_4 , LiBH_4 , Bu_3SnH , PhSiH_3 , морфолин и др., в дальнейшем замененные на N-бромсукцинимид, SmCl_3 [96], TiCl_3 [97], NaBH_4/I_2 [98], и $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}-\text{NaI}$ [99].

Использование соединения SmI_2 в качестве катализатора представляет довольно большой интерес. Так был описан метод с применением системы SmI_2 /вода/амин для селективного отщепления аллиловых эфиров [100]. В представленных результатах показано, что реакция протекает с высоким выходом при комнатной температуре. В смеси SmI_2 , вода и триэтиламин после 5 минут из аллилоксибензола получается соответствующий фенол:



Среди недавно разработанных одностадийных методов снятия защитной группы, особое внимание уделяется методу использованию Pd-катализатора. Так в работах Босса и Шеффолда было предложено использовать в качестве катализатора 10% Pd/C с $p\text{-TsOH}$ [101]. Аналогично проведена реакция по снятию

защитной группы в аллилфенолах при использовании 10% Pd/C в 10% KOH–MeOH при комнатной температуре:



При проведении аналогичных реакций с соединениями, содержащими помимо аллилэфирной группы и другие заместители (амидо-, циано- и нитро- группы), было выяснено, что они остаются интактными в ходе реакции.

Но необходимо отметить, что прямой гидролиз с палладиевым катализатором применим только для тех защищенных соединений, в которых возможно образование π -аллильного палладиевого промежуточного комплекса.

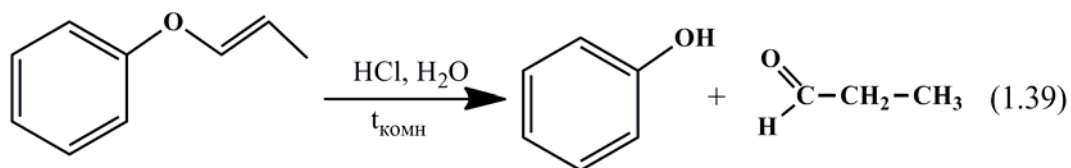
Двухстадийные методы снятия аллильной защиты включают изомеризацию двойной связи переходными металлами или сильными основаниями с образованием енола и последующий гидролиз образовавшихся соединений.

Наиболее подходящим оказалось использование трет-бутоксид калия в ДМСО [94], в присутствии которого эфиры, содержащие аллильную и фенильную группы изомеризуются при комнатной температуре, при этом реакция может проводится как в неполярных средах (диметиловый эфир), так и в полярных апротонных растворителях (ДМСО):

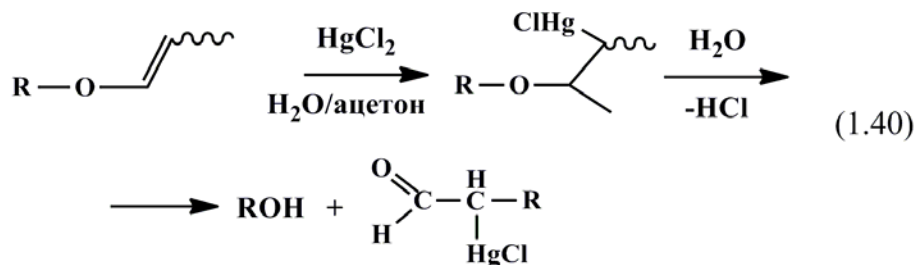


Эта реакция была тщательно изучена Р. Гиггом [95] еще в 1964 году, когда было выяснено, что полная изомеризация аллилового эфира происходит при комнатной температуре через 15 минут при эквимольном соотношении трет-бутоксид калия к аллильным группам. Наличие в молекуле свободных гидроксильных групп приводит к замедлению реакции и требует использования избытка калий трет-бутоксид.

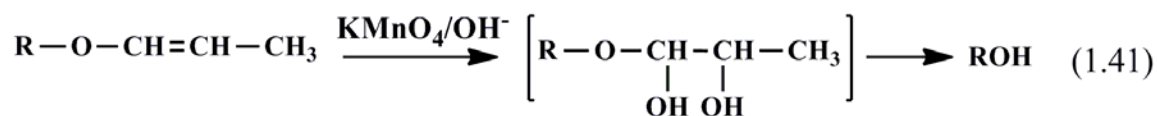
Отщепление изомеризованной группы как правило проводится под действием кислотного гидролиза:



Однако, вследствие высокой чувствительности многих защитных групп к кислотам, позднее разработаны и другие методы гидролиза образующихся енолов. Р. Гиггом для этих целей было предложено использовать хлорид ртути (II). Эта реакцию обычно проводят в присутствии оксида ртути, который выступает в роли акцептора HCl и восстановителя HgCl_2 [102]:



Отщепления аллиловых эфиров можно так же проводить под действием окислительных агентов. Так использование перманганата калия в основной среде способствует дигидроксилированию двойной связи, что приводит к образованию нестабильного гемикетала, который сразу превращается в соединение с фенольной группой:



К более специфическим методам можно отнести способ снятия аллильной группы озонлизом с последующим основным деформилированием и обработкой I_2 в водно-органической среде [95].

1.4.3 Защитные группы аминов

Самым распространенным методом получения аминифеноксциклотрифосфазенов является восстановление нитрогрупп гекса-п-нитрофеноксциклотрифосфазена под высоким давлением и с использованием

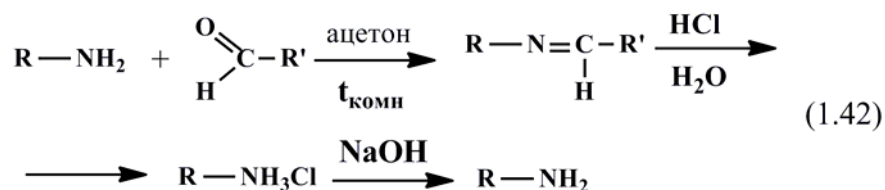
платинового катализатора. Однако использование в данном методе дорогостоящего оборудования и катализаторов затрудняет широкое применение указанного метода, альтернативой которому можно рассматривать использование защитных групп.

Защитные группы аминов изучены гораздо шире по сравнению с другими функциональными группами. Ввиду того, что аминогруппы легко поддаются окислению, алкилированию и ацилированию, необходимо вводить защитные группы, которые могли бы препятствовать данным реакциям [103].

Широкое распространение в этой области нашла постановка защиты с использованием уретанов, алкильных и арильных производных, альдегидов и кетонов. Часто для этих целей так же используют реакции хелатирования и протонирования.

Но следует отметить, что при получении аминифеноксиклотрифосфазенов аминогруппы в исходных аминифенолах в первую очередь должны быть устойчивы к щелочным средам. Наиболее подходящими кандидатами для этих целей являются азометиновые, амидные и имидные группы.

Азометиновая защитная группа, или основание Шиффа, получается реакцией между первичными аминами и альдегидами. При этом могут использоваться как ароматические и алифатические альдегиды, так и ароматические кетоны. Однако, производные алифатических альдегидов часто подвергаются альдольной полимеризации и поэтому непригодны для защиты. Снятие азометиновой защитной группы обычно проводят в присутствии разбавленной соляной кислоты при комнатной температуре:



Для превращения аминов в амиды и имиды могут быть использованы различные кислоты. Устойчивость амидов, в зависимости от использованной кислоты, возрастает в ряду муравьиная, уксусная и бензойная кислоты.

Получаемые амиды устойчивы к действию окислителей и алкилирующих агентов, но с различной легкостью гидролизуются в кислой и щелочной средах.

Формильная защита широко используется для защиты α -аминогруппы при синтезе биоцитина. Формилирование аминогруппы протекает очень легко за счет нагревания соответствующего амина с 98%-ной муравьиной кислотой [103]. Удаление N-формильной группы отличается легкостью проведения в условиях кислого или щелочного гидролиза или окислительным и восстановительным способами.

Ацетильные производные аминов могут быть получены ацилированием исходного амина с помощью хлорангидрида или ангидрида кислоты, прямой конденсацией с кислотой или аминолизом эфиров. Ацетильная защитная группа применяется при синтезе хлоромидетина [104], а также в синтезе п-аминобензолсульфамидов, где в последнем случае снятие защитной группы осуществляется гидролизом в кипящей разбавленной соляной кислотой.

Если сравнивать формильную и ацетильную защитные группы, то применение последней с одной стороны является более выгодным ввиду большей стабильности, но с другой стороны, условия деацетилирования являются очень жесткими и могут повлиять на другие части молекулы при синтезе фосфазенов.

1.5 Применение функциональных арилоксициклофосфазенов

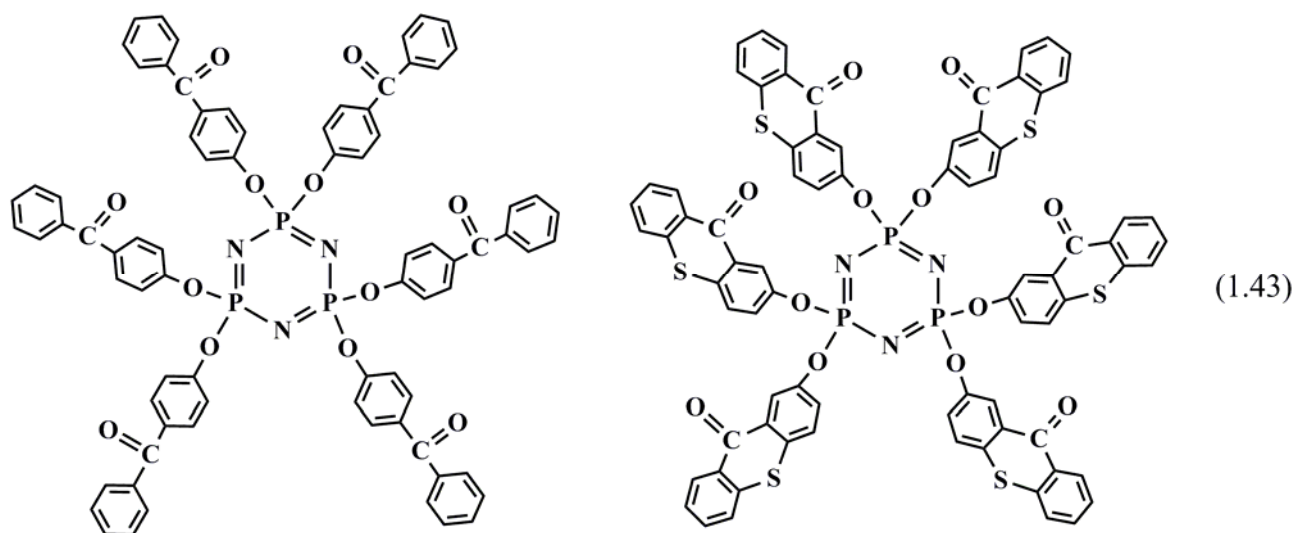
Внимание со стороны науки и техники к арилоксициклотрифосфазенам, как одним из наиболее стабильных соединений среди органофосфазенов, за последние годы только возрастает [1, 41, 76].

После того, как было обнаружено [1], что циклические и полимерные фосфазены являются светопрозрачными материалами при длине света 220-230 нм, а также не поглощают ни одного фотона при свете с большей длинной волны, ученые начали изучать возможность их использования в качестве ядра при получении фотоактивных материалов. Учитывая возможность довольно легкого присоединения к фосфазеновому кольцу различных хромофоров, на сегодняшний

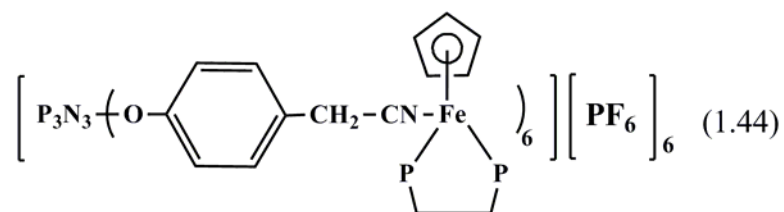
день разработано большое количество фотоактивных материалов на основе арилоксициклотрифосфазенов, действующих по различным механизмам.

Так даже гексафеноксизамещенный циклотрифосфазен проявляет хорошие флуоресцентные свойства [105], при этом у полифосфазенового аналога за счет меньшего нековалентного π - π взаимодействия фенокси групп данные показатели ниже, что делает циклофосфазены более предпочтительными ядрами для получения на них фотоактивных материалов.

Перспективные фоточувствительные материалы на основе циклофосфазенов, способные к фотоинициированию свободной радикальной полимеризации виниловых мономеров [1], были получены замещением атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене 4-гидроксифеноном и 3-гидрокситиоксантоном:

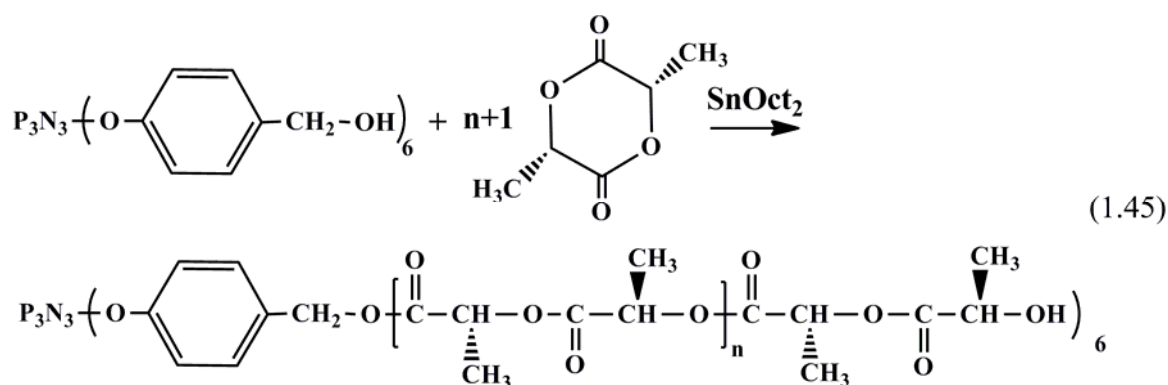


Из-за своей большой функциональности арилоксициклотрифосфазены идеально подходят на роль ядра для получения дендримеров [38, 106-108] и звездообразных полимеров [109, 110], интересных классов соединений, изучение которых началось относительно недавно, и которые находят все большее количество применений в настоящее время. Так фосфазеновые дендримеры могут выступать хорошей основой для получения органометаллических комплексов [38, 107], например, арилоксициклотрифосфазен с нитрильными донорными группами образует с железом или рутением следующее производное:



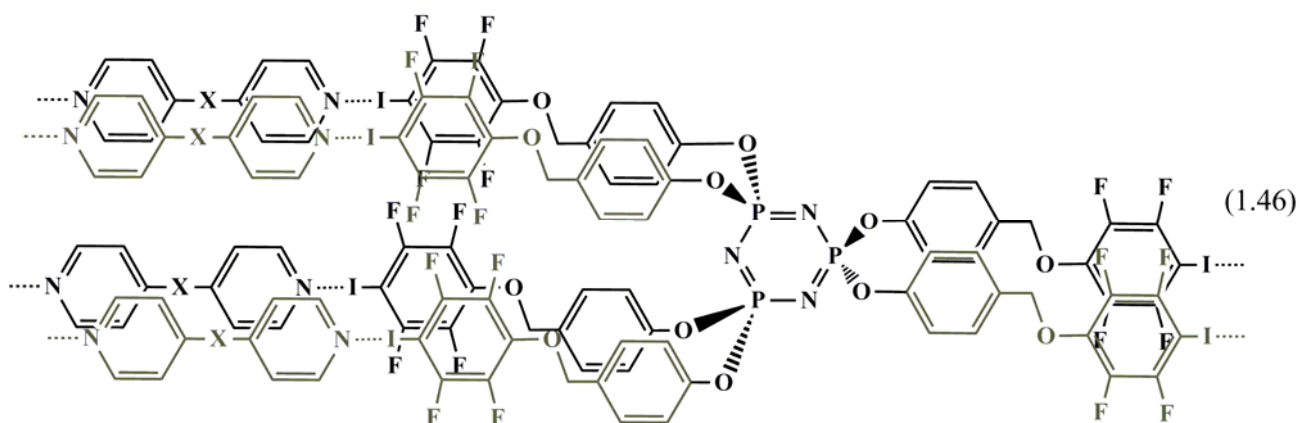
В работе [106] фосфазеновые дендримеры применяли для увеличения растворимости углеродных нано-трубок. Эти дендримеры также обладают высокими флуоресцентными свойствами.

В свою очередь звездообразные полимеры на основе фосфазенов обладают хорошими термическими, оптическими и механическими свойствами [109, 110]. При их получении имеющиеся в цикле заместители выполняют роль инициаторов ионной полимеризации, в процессе которой происходит формирование соответствующей структуры:



На основе арилоксициклофосфазенов было получено большое количество ионных жидкостей [111]. В зависимости от использующихся анионов данные ионные жидкости могут находиться в разных физических состояниях, они проявляют превосходные термические свойства и одни из лучших трибологических свойств, что делает их прекрасными смазочными материалами для турбин двигателей авиационной техники.

Интересным применением арилоксициклотрифосфазенов является создание самоорганизующихся надмолекулярных структур [112]. Так циклотрифосфазены, содержащий шесть 4-йодтетрафторфенильных заместителя самоорганизуются в присутствии бипиридиновых производных:



Такие фосфазены могут найти применение как в области инженерии кристаллов или мезофазных материалов, так и в области молекулярных рецепторных систем.

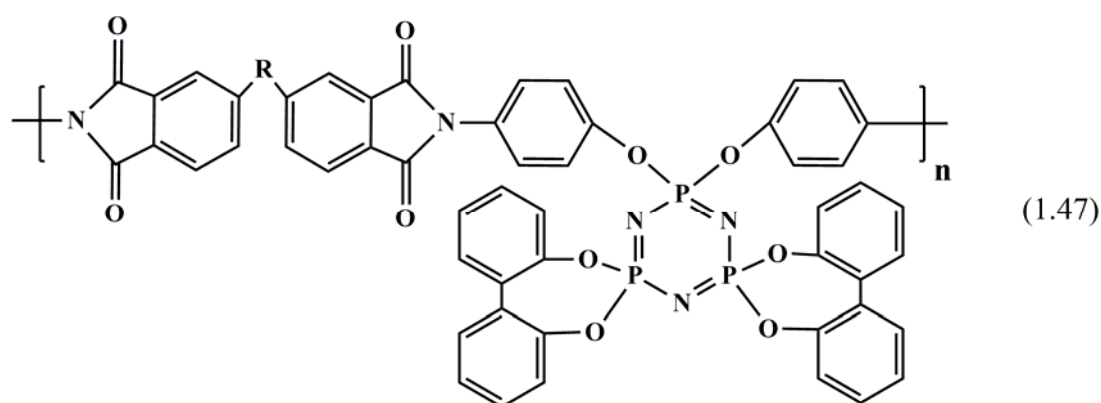
Но наиболее практически значимое применение арилоксициклофосфазены нашли благодаря таким своим необычным термическим свойствам, как огнестойкость и способность к самозатуханию [41]. При включении фосфазенов в сеть термореактивных полимеров, или в структуру цепи термопластов, у полимеров повышается стойкость к горению и высоким температурам, вследствие чего арилоксициклофосфазены являются прекрасными модификаторами различных полимерных материалов. При этом они, в отличие от применяемых добавок, таких как карбонат кальция, порошок из перламутра, диоксида кремния, оксида титана и оксида алюминия (антипирены аддитивного типа), химически связываются с матрицей композиции (антипирены реактивного типа), тем самым не ухудшая механических свойств последних.

Причиной таких огнестойких свойств является наличие в фосфазенах чередующихся атомов фосфора и азота, совместное применение которых в антипиренах является очень эффективным способом для придания хорошей огнестойкости полимерным материалам в результате синергизма эффектов, тормозящих горение [75]. Фосфорорганические молекулы являются эффективными акцепторами радикалов и пламегасящими соединениями, а процессы горения, по своей природе, являются экзотермическими свободно-радикальными реакциями, поэтому присутствие радикальных стабилизаторов препятствует горению по механизму тушения. С другой стороны, азотсодержащие фрагменты высвобождают побочный продукт – инертный газ, с образованием

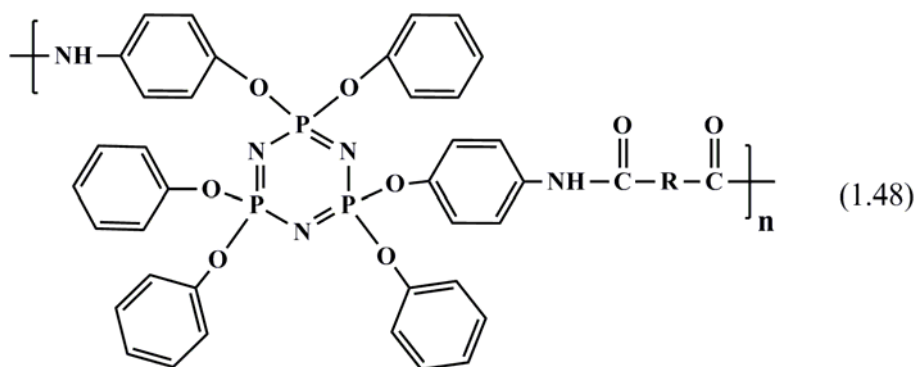
высокопористого кокса, который обеспечивает тепловую изоляцию и предотвращает распространение горения. Таким образом, реактивный подход с включением атомов фосфора и азота в основную или боковую цепи полимеров, является наиболее эффективным способом повышения стойкости к горению с сохранением хороших физических свойств. При этом более прочные связи P-N придают молекулам большую устойчивость при повышенных температурах.

Так полиэфир на основе (*транс*-2,4-дикарбоксифенокси-2,4,6,6-тетрафенокси)циклотрифосфазена и дифенолпропана [25] стабилен при 390°C, а его сополимер с терефталевой кислотой, содержащий 5,5% (мольн.) фосфазена, теряет при 600°C только 36% своего веса, что в несколько раз лучше, чем у гомополимера терефталевой кислоты и дифенолпропана. При этом данные полимеры и сополимеры проявляют прекрасные негорючие свойства.

Большое количество работ, связанных с аминифеноксидифосфазенами, посвящено получению термостойких и негорючих полиамидов и полиимидов [26, 63-68]. В лаборатории Кумара [26] разработаны жесткоцепные циклолинейные полиимиды, содержащие в своем составе участки спироциклофосфазенов, обладающие повышенной термоокислительной стабильностью и выходом кокса, препятствующего горению:



Поликонденсацией диаминоциклофосфазенов с хлоридами дикислот [67] получены полиамиды с очень высокой термостойкостью и хорошими показателями по огнестойкости:

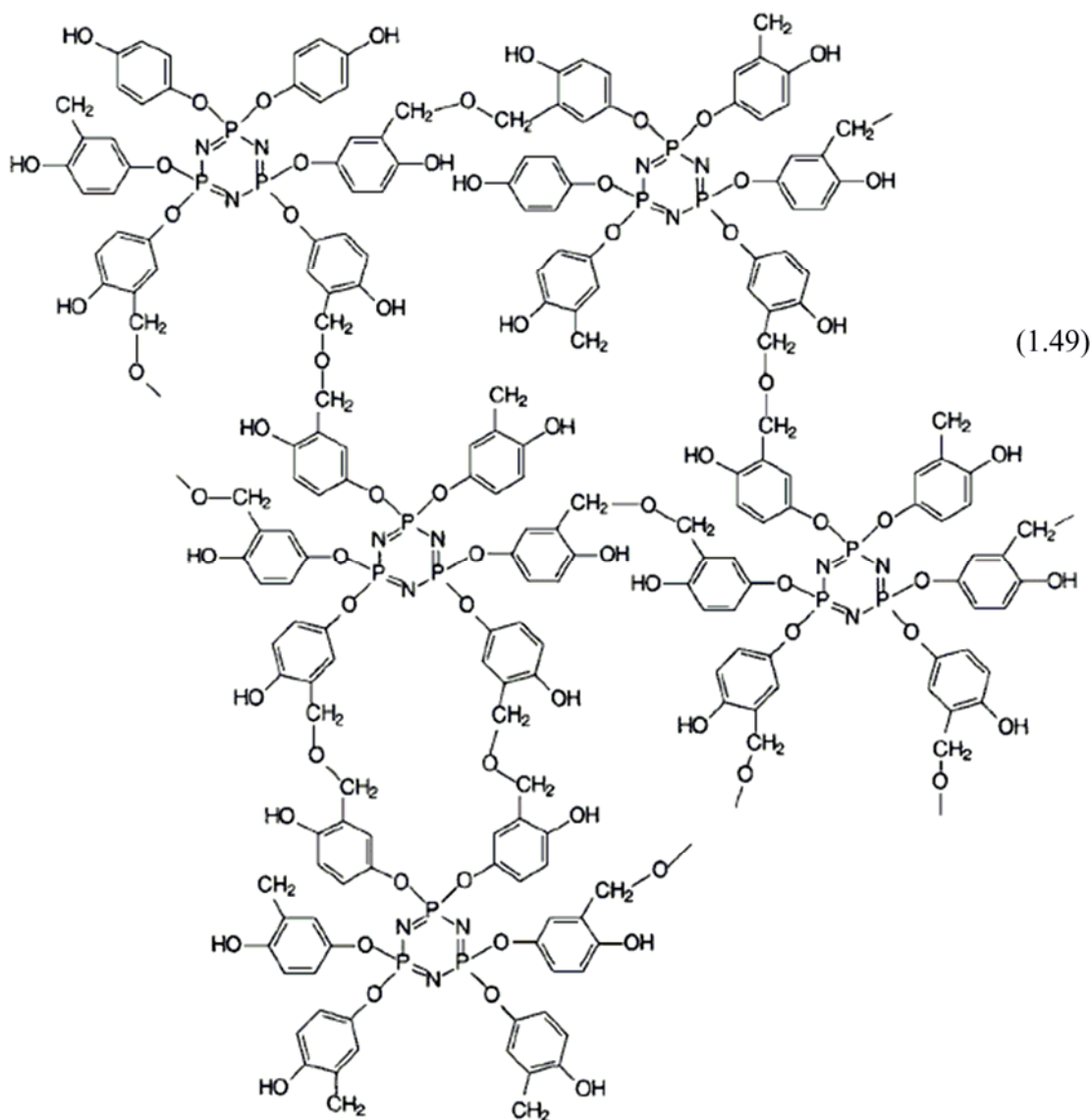


Еще одним примером практического использования аминифеноксидциклофосфазенов является их применение в качестве добавок-отвердителей в эпоксидные смолы [59-62], препятствующие горению и повышающих термостойкости композиций на 50-70°C, по сравнению с эпоксидными смолами, отвержденными промышленными отвердителями.

Полимеры, содержащие арилоксициклофосфазеновые заместители в боковых участках цепи также проявляют повышенные термические свойства и представляют большой интерес [30, 32-34, 113, 114]. В основном это полимеры, получаемые радикальной полимеризацией. Так полимер, получаемый из (2,4,4,6,6-пентахлоро-2-(4'-винил-4-бифенилокси)циклотрифосфазена) проявляет великолепные термические свойства и обладает повышенной огнестойкостью. Он дает 53% остаток кокса при 800°C, что является лучшими показателями среди полимеров, получаемых цепной радикальной полимеризацией [30]. Его сополимеры [33] с акриловыми мономерами также проявляют превосходные термические свойства, в отличие от гомополимеров, полученных из данных мономеров. Подобные полимеры нашли применение не только в области термостойких материалов, но и материалов с повышенной стойкостью к атомарному кислороду [113], использующимся в аэрокосмической промышленности, а также как перспективные материалы для создания прямых метанольных топливных элементов [114].

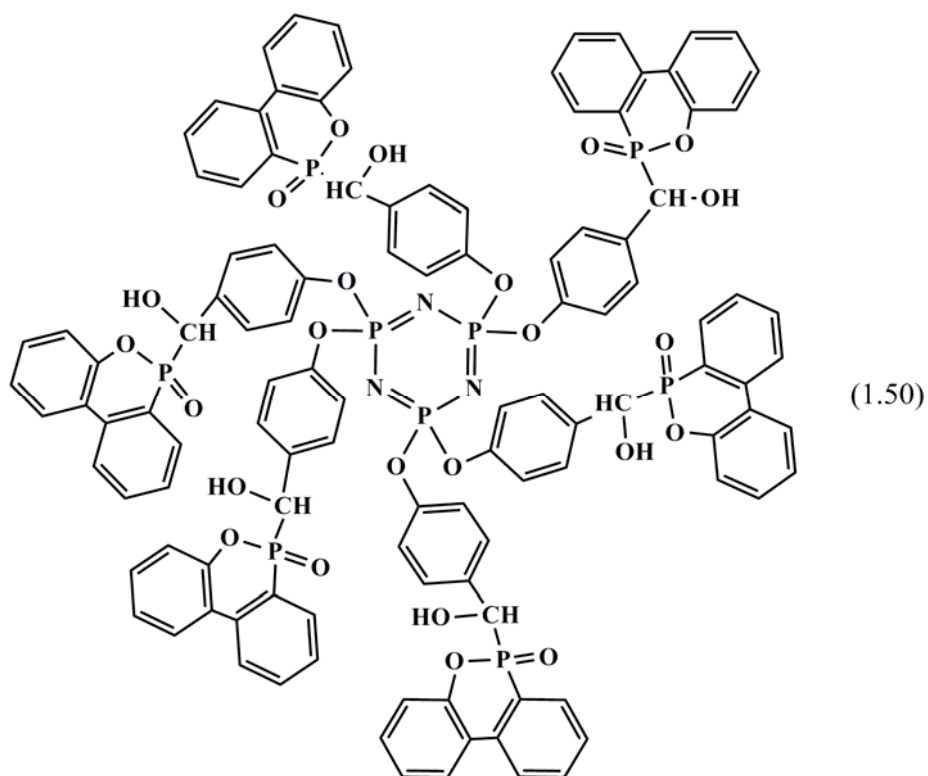
Гидроксисодержащие арилоксициклотрифосфазены нашли свое применение как в качестве азокрасителей [51, 53], так и мономеров или сомономеров для получения различных термостойких полимеров [46-48, 50, 51, 55]. Так гекса-п-

гидроксифеноксциклотрифосфазен при реакции с формальдегидом в щелочной среде образует высокосшитый полимер с очень высокой термостойкостью:



В отличие от своих аналогов – фенолформальдегидных смол, разлагающихся на половину уже при 450°C, данный полимер при 700-750°C теряет не более 20% своей массы [51].

У эпоксидных смол наблюдается значительное повышение негорючести при введении в них гекса-(фосфафенантрен-гидроксил-метил-фенокс)циклотрифосфазена [115]:



В данном случае арилоксифосфазен выступает как аддитивная добавка. При этом, как было отмечено ранее, антиперены реактивного типа являются более эффективными и, следовательно, значительно более эффективными модификаторами эпоксидных смол являются арилоксициклотрифосфазены, содержащие эпоксидные группы [52, 73, 75-80].

Так добавление 20 масс. % 2,2'-бис(4-оксо-пента-глицидол-циклотрифосфазенфенил)пропана в промышленную эпоксидную смолу, аналогичную марки ЭД-22, позволяет при сшивании получить материал с очень высоким предельным кислородным индексом (29%, по сравнению с 22% у ЭД-22 без добавок фосфазена) и получающий степень по негорючести V-0 при прохождении теста UL-94, основанного на международном стандарте ASTM D-1356/2002 [75]. При этом степень V-1 можно получить уже при введении 15% фосфазена в композицию. Стоит обратить внимание, что эпоксидная смола с добавкой 20% фосфазена при удалении пламени в вертикальном методе перестает гореть через 7-8 секунд, что свидетельствует о способности к самозатуханию данных материалов. Отсутствие горящих капель при вертикальном тесте UL-94 также свидетельствует о хороших структурных свойствах данных материалов. Как предполагают авторы, данная особенность связана с образованием

вспученного слоя кокса на поверхности при горении, что препятствует течению частично-разрушенной и расплавленной эпоксидной смолы. Этот же слой может выступать в качестве защитного изоляционного покрытия для основного материала, препятствуя теплопередачи от пламени к материалу и распространению огня.

Синтезированные на основе гекса(4-гидроксифенокси)циклотрифосфазена эпоксидные олигомеры [76] показали значительное повышение негорючих свойств эпоксидных смол на их основе, при этом коксовый остаток при 600°C у таких полимеров значительно выше, чем у обычных смол.

Добавление эпоксидной смолы на основе бис-(4-гидроксифенилсульфонилфенокси)тетрафеноксидциклотрифосфазена в промышленные эпоксидные смолы [77] в количестве 50% способствует, помимо повышения негорючих свойств композиции, увеличению ее термических характеристик (температура начала быстрой потери веса при ТГА вырастает с 392°C до 423°C).

Помимо придания негорючести, эпоксисодержащие арилоксициклотрифосфазены могут способствовать повышению и механических характеристик эпоксидных смол [80]. Для этого применяли модифицированные фосфазен-содержащие нанотрубки на основе циклотрифосфазена и 4,4'-сульфанилдифенола, содержащие эпоксидные группы, добавление которых в эпоксидные олигомеры в количестве 0,1% приводило к улучшению ударной вязкости (с 30 до 52 кДж/м²) и разрушающего напряжения при растяжении (с 65 до 85 МПа).

Высокая реакционная способность эпоксидных групп позволяет использовать эпоксифосфазены для модификации не только эпоксидных олигомеров, но и других полимеров. Так при введении 2,2-бис-(2-метокси-4-метиленоксифенокси)-4,4,6,6-бис[спиро(2',2''диокси-1',1''бифенил)]циклотрифосфазена в смесь полибутилентерефталата и полиамида [116] за счет образования сшивок и частичного удлинения цепи увеличивается прочность на

растяжение и адгезия между фазами двух полимеров. Фосфазен в данном случае является эффективным компатибилизатором.

Таким образом, функциональные арилоксициклотрифосфазены нашли широкое применение в различных областях науки и техники и являются перспективными материалами. Увеличение количества таких фосфазенов и нахождение более легких путей их получения является важной задачей современной науки.

Исходя из приведенного обзора литературы, можно сделать вывод, что исследования и разработка новых методов получения уже известных органофосфазенов, а также синтез новых фосфазенов с различными реакционно-способными функциональными группами является актуальной задачей на сегодняшний день, а получаемые соединения способны найти широкое применение в различных областях науки и техники. Однако получение таких соединений сопряжено с рядом трудностей, а именно сложностью получения индивидуальных не сшитых соединений при использовании бифункциональных радикалов в реакции с ГХФ, или невозможность присоединения радикалов, содержащих функциональные группы, подверженные нуклеофильным атакам. Для решения указанных проблем и оптимизации процесса получения таких соединений необходимо разработать простые методики их получения. Поэтому целью данной работы является получение функциональных арилоксициклотрифосфазенов, содержащих гидроксильные, аминные или эпоксидные группы, способные образовывать химические связи с цепью высокомолекулярного соединения и эффективно повышать свойства композиционных материалов на их основе.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика исходных соединений

Аллилбромид, продукт фирмы «Acros Organics», $M = 121$ г/моль, $t_{\text{кип}} = 70$ °C.

Аллилхлорид, продукт фирмы «Acros Organics», $M = 76,5$ г/моль, $t_{\text{кип}} = 45,1$ °C, $\rho = 938$ г/см³.

п-аминофенол, продукт фирмы «Acros Organics», $M = 109$ г/моль, $t_{\text{пл}} = 190$ °C, $t_{\text{кип}} = 284$ °C.

Ацетон (диметилкетон), продукт фирмы «Компонент-реактив» категории ХЧ, $\rho = 0,8045$ г/см³, $t_{\text{пл}} = -95,35$ °C, $t_{\text{кип}} = 56,24$ °C.

Бензальдегид, продукт фирмы «Acros Organics», $M = 106$ г/моль, $\rho = 1,0477$ г/см³, $t_{\text{пл}} = -26$ °C, $t_{\text{кип}} = 179$ °C.

Бензол, продукт марки ХЧ, $\rho = 0,8786$ г/см³, $t_{\text{пл}} = 5,53$ °C, $t_{\text{кип}} = 80,1$ °C.

Дифенолпропан (4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан, бисфенол А, дифенилолпропан, ДФП), продукт марки Ч, $t_{\text{пл}} = 156-157$ °C, $M = 228,29$ г/моль.

п-бромфенол, продукт фирмы «Вектон» категории ХЧ, $M = 173$ г/моль, $t_{\text{пл}} = 66$ °C, $t_{\text{кип}} = 236$ °C.

Гексахлорциклотрифосфазен (тример, ГХФ), получали аммонолизом PCl_5 в среде хлорбензола [11], очищали перекристаллизацией из гексана, химическая формула $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$, кристаллическое вещество белого цвета, $M = 348$ г/моль, $\rho = 1,98$ г/см³, $t_{\text{пл}} = 114$ °C, $t_{\text{кип}} = 255$ °C.

Гидроксид калия, продукт фирмы «Химмед» категории ЧДА, $M = 56$ г/моль, $t_{\text{пл}} = 405$ °C, $t_{\text{кип}} = 1325$ °C.

Диметилсульфоксид (ДМСО), продукт фирмы «Компонент-реактив» категории ХЧ, $t_{\text{пл}} = 18,5$ °C, $t_{\text{кип}} = 189$ °C (с разложением).

Диоксан, продукт фирмы «Химмед» категории ЧДА, $t_{\text{пл}} = 13$ °C, $t_{\text{кип}} = 101,7$ °C, $\rho = 1,0338$ г/см³.

Дихлорметан, продукт фирмы «Химмед» категории ЧДА, $t_{\text{пл}} = -96,7$ °C, $t_{\text{кип}} = -40$ °C.

Диэтиловый эфир, продукт фирмы «Химмед» категории ЧДА, $t_{пл}$ -116,3 °С, $t_{кип}$ 34,6 °С.

Бутанол-1 (н-бутанол), продукт категории ХЧ, $M = 74$ г/моль, $\rho = 0,81$ г/см³, $t_{пл} = -90,2$ °С, $t_{кип} = 117,4$ °С.

Йод, продукт фирмы «Химмед» категории ЧДА, $M=127$ г/моль, $t_{пл} = 113,5$ °С, $t_{кип}=184,4$ °С.

Калий (мет.), К, продукт марки ХЧ, $M = 39$ г/моль, $t_{пл} = 63,51$ °С, $t_{кип} = 761$ °С.

Муравьиная кислота, продукт фирмы «Компонент-реактив» категории ХЧ, $M = 46,03$ г/моль, $t_{пл} = 8,4$ °С, $t_{кип} = 100,7$ °С, $\rho = 1,220$ г/см³.

Натрий (мет.), Na, продукт марки ХЧ, $M = 23$ г/моль, $t_{пл} = 97,86$ °С, $t_{кип} = 883,15$ °С.

Оксид ртути, продукт марки ХЧ.

Пентахлорид фосфора, продукт фирмы «Acros Organics», $M = 208$ г/моль, $t_{пл} = 166,8$ °С.

Перекись водорода, H_2O_2 , 80% масс., $M = 34,01$ г/моль.

Пропанол-1 (н-пропанол), продукта фирмы «Компонент-реактив» категории ХЧ, $M = 60,09$ г/моль, $\rho = 0,81$ г/см³, $t_{пл} = -127$ °С, $t_{кип} = 97,4$ °С.

Соляная кислота, продукт марки ХЧ, $M = 36$ г/моль, $t_{пл} = -30$ °С, $t_{кип} = 61$ °С.

Тетрагидрофуран (ТГФ), продукт фирмы «Химмед» категории ХЧ, $\rho = 0,889$ г/см³, $t_{пл} = -108,5$ °С, $t_{кип} = 65,6$ °С.

Тетрахлорметан, продукт фирмы «Компонент-реактив» категории ХЧ, $\rho = 1,5954$ г/см³, $t_{пл} = -22,87$ °С, $t_{кип} = 76,75$ °С.

Трет-бутиловый спирт, продукт фирмы «Компонент-реактив» категории ХЧ, $M = 74$ г/моль, $t_{пл} = 25,4$ °С, $t_{кип} = 82,2$ °С.

Формалин, продукт категории ХЧ, водный раствор формальдегида (37-40% масс.), $\rho = 1,1109-1,0764$ (18 °С), pH = 2,8-4,0.

Фталевый ангидрид, продукт категории ХЧ, $M = 148$ г/моль, $t_{пл} = 130,8$ °С, $t_{кип} 284,5$ °С.

Хлорбензол, продукт фирмы «Химмед» категории ХЧ, $\rho = 1,1063$ г/см³, $t_{пл} = -45,58$ °С ; $t_{кип} = 131,68$ °С.

Хлорид аммония, продукт фирмы «Химмед» категории ХЧ, $M = 53,5$ г/моль, $\rho = 1,527$ г/см³, $t_{пл} = 337,6$ °С.

Хлорид ртути (II), продукт категории ХЧ, химическая формула $HgCl_2$, $M = 119$ г/моль, $\rho = 5,44$ г/см³, $t_{пл} = 277$ °С, $t_{кип} = 304$ °С.

м-хлорнадбензойная кислота (м-ХНБК, 3-хлорпербензойная кислота), продукт фирмы «Acros Organics», $t_{пл} = 92-94$ °С, $M = 172,5$ г/моль.

п-хлорфенол, продукт фирмы «Вектон» категории ХЧ, $M = 128,5$ г/моль, $t_{пл} = 43$ °С, $t_{кип} = 217$ °С.

Хлороформ, продукт фирмы «Химмед» категории ХЧ, $\rho = 1,4832$ г/см³, $t_{пл} = -63,5$ °С, $t_{кип} = 61,1$ °С.

Эпихлоргидрин, продукт фирмы «Acros Organics», $M = 92,5$ г/моль, $\rho = 1,18$ г/см³, $t_{пл} = -57,0$ °С, $t_{кип} = 116,11$ °С.

Этанол, продукт марки ХЧ, $M = 46$ г/моль, $\rho = 0,78927$ г/см³, $t_{пл} = -114,15$ °С, $t_{кип} = 78,39$ °С.

Растворители, высушенные по стандартным методикам [117], использовали в свежеперегнанном виде.

2.2 Методики синтеза

Синтез аминоксодержащих арилоксициклотрифосфазенов

1) Получение *p*-формамидофенола (соединения I)

В круглодонную колбу с магнитной мешалкой и обратным холодильником, наливали 25 мл диоксана и 6 мл (0,159 моль) муравьиной кислоты. Смесь нагревали до температуры 100 °С, после чего в колбу засыпали 3 г осушителя ($MgSO_4$) и 2,7 г (0,0248 моль) *p*-аминофенола. Реакцию проводили при перемешивании в инертной атмосфере в течение 3 часов. Затем осушитель отфильтровывали, отгоняли растворитель и продукт досушивали в вакуум-сушильном шкафу при 70 °С до постоянной массы. Выход 3,27 г (80%), состоит из смеси *N,N*-диформил-4-гидроксианилина и *p*-формамидофенола.

^1H ЯМР (ацетон- d_6): 8,24 (с., 1H, CH амида); 8,09 (с., 2H, CH имида); 7,50-7,32 (д., 2H, арил); 7,18-7,03 (д., 2H, арил); 6,82-6,56 (д., 2H, арил) м.д.

2) Синтез бензилиден-4-аминофенола (соединения IV)

В 3-горлой колбе с обратным холодильником и магнитной мешалкой растворяли 10 г (0,092 моль) п-аминофенола в 100 мл этанола, после чего приливали 9,34 мл (0,092 моль) бензальдегида. Реакцию вели при температуре кипения растворителя и перемешивании 2 часа, после чего, смесь охлаждали до 0 °С, выпавший осадок продукта отделяли фильтрованием, перекристализовывали из этанола и сушили в вакууме при 50 °С до постоянной массы. Выход 17 г (94%), $T_{\text{пл}}$ 182-184 °С.

^1H ЯМР (ацетон- d_6): 8,52 (с., 1H, CH); 8,45 (с., 1H, OH); 7,96-7,89 (м., 2H, арил); 7,55-7,40 (т., 3H, арил); 7,25-7,15 (д., 2H, арил); 6,94-6,84 (д., 2H, арил) м.д. ИК (см^{-1} , KBr): 3438 (O–H), 3062 (C–H), 3032 ($\text{C}_{\text{арил}}\text{--H}$), 1623 (C=N), 1605, 1588, 1508, 1452 ($\text{C}_{\text{арил}}\text{=C}_{\text{арил}}$), 1276 ($\text{C}_{\text{арил}}\text{--N}$), 1233 ($\text{C}_{\text{арил}}\text{--O}$).

3) Получение фенолятов натрия соединения I и IV (соединений II и V соответственно). Данную методику использовали для получения всех фенолятов в работе.

В одnogорлой колбе с мешалкой растворяли 17 г (0,086 моль) бензилиден-4-аминофенола (или 14,2 г смеси N,N-диформил-4-гидроксианилина и п-формамидофенола) в 100 мл этилового спирта, затем к нему добавляли раствор этилата натрия (5,85 г, 0,086 моль) в этиловом спирте (50 мл). После перемешивания в течение 20 минут этанол отгоняли на ротаторном испарителе, а полученный фенолят сушили в вакууме при 50 °С. Выход количественный.

4) Получение гексакис(4-диформилимидофенокси) циклотрифосфазена (соединения III)

В круглодонную колбу, оборудованную мешалкой и обратным холодильником, загружали 3,27 г (0,02 моль) фенолята N,N-диформил-4-

гидроксианилина и 0,8 г (0,0023 моль) ГХФ. Реакцию проводили в диглиме (30 мл) при температуре 100 °С в течение 10 часов. По истечении времени реакционную смесь высаждали в дистиллированную воду. Выпавший продукт тщательно промывали водой и сушили в вакуум-сушильном шкафу при 70 °С. Выход продукта 1,28 г (50%).

¹H ЯМР (ацетон-d₆): 8,18 (с., 1H, СН амида); 8,04 (с., 2H, СН имида); 7,44-7,17 (д. ш., 2H, арил); 6,72-6,38 (д. ш., 2H, арил) м.д.. ³¹P ЯМР (ацетон-d₆): с., 8,72 м.д..

5) Синтез производного бензилиден-4-аминофенола и ГХФ (соединения VI)

В 3-горлой колбе с обратным холодильником, мешалкой и устройством подачи аргона растворяли 18,83 г (0,086 моль) бензилиден-4-аминофенолята натрия в 100 мл ТГФ, затем к нему по каплям добавляли раствор 3,74 г (0,011 моль) ГХФ в 50 мл ТГФ. Перемешивание продолжали при температуре кипения растворителя 10 часов, после чего отфильтровывали осадок и отгоняли растворитель на роторном испарителе. Продукт очищали переосаждением из раствора в хлороформе в этанол и сушили в вакууме при 50 °С. Выход 11,6 г (82%), T_{пл} = 172-175 °С.

¹H ЯМР (ацетон-d₆): 8,54 (с., 6H, СН); 8,00-7,75 (м. ш., 12H, арил); 7,61-7,35 (м. ш., 18H, арил); 7,30-7,15 (д. ш., 12H, арил); 7,14-6,98 (д. ш., 12H, арил) м.д. ³¹P ЯМР (ацетон-d₆): с., 8,67 м.д. ИК (см⁻¹, KBr): 3059 (C–H), 3034 (C_{арил}-H), 1627 (C=N), 1601, 1577, 1497, 1451 (C_{арил}=C_{арил}), 1266 (C_{арил}-N), 1235 (C_{арил}-O), 1203, 1185, 1173 (P=N), 955 (P-O-C).

6) Получение n-аминофеноксциклоотрифосфазена (АЦФ) из соединения III

В круглодонной колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником растворяли 1,5 г (0,00134 моль) гексакис(4-диформилимидофенокси) циклотрифосфазена в 25 мл ТГФ, после чего к смеси добавляли 1 мл концентрированной (35% масс.) соляной кислоты и 2 мл воды. Синтез вели при комнатной температуре в течение 4 часов, после чего растворитель отгоняли, а

полученную соль растворяли в дистиллированной воде, кипятили с активированным углем, отфильтровывали и обрабатывали в течение 8 часов подщелоченной водой для полного удаления HCl. Полученную суспензию центрифугировали, продукт сушили в течение 12 часов при 60 °С в вакуум-сушильном шкафу. Выход продукта 0,44 г (42%).

^1H ЯМР (ацетон- d_6): 6,68-6,34 (д.д. ш., 24H, арил); 4,53 (с. ш., 12H, NH_2) м.д. ^{31}P ЯМР (ацетон- d_6): с. расщ. 9,24 м.д.

7) Получение *n*-аминофеноксциклоотрифосфазена из соединения VI

В круглодонной колбе, на холоду, при перемешивании, к раствору 11,6 г производного бензилиден-4-аминофенола и ГХФ (0,01 моль) в 30 мл ТГФ прикапывали 30 мл 10%-ного водного раствора HCl и продолжали перемешивание ещё 2 часа, после чего, растворители отгоняли на роторном испарителе. Остаток растворяли в 30 мл воды и к нему по каплям добавляли 40 мл 10%-го водного раствора NaOH. Выпавший осадок отфильтровывали, последовательно промывали водой, этанолом, гексаном и сушили 10 часов в вакууме при 60 °С. Выход 5,0 г (72%), $T_{\text{пл}} = 156-159^\circ\text{C}$.

^1H ЯМР (ацетон- d_6): 6,70-6,35 (д.д. ш., 24H, арил); 4,45 (с. ш., 12H, NH_2) м.д.. ^{31}P ЯМР (ацетон- d_6): с. 9,30 м.д.. ИК (cm^{-1} , KBr): 3346 (N-H), 3044 ($\text{C}_{\text{арил}}\text{-H}$), 1615, 1507, 1437 ($\text{C}_{\text{арил}}=\text{C}_{\text{арил}}$), 1264 ($\text{C}_{\text{арил}}\text{-N}$), 1228 ($\text{C}_{\text{арил}}\text{-O}$), 1194, 1175, 1167 (P=N), 963 (P-O-C). МС (MALDI-TOF) m/z : 784,4 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (расч.: 783,6).

8) Синтез производного ГХФ, галогенфенолов и бензилиден-4-аминофенола (олигомера VII)

В круглодонной колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником, растворяли 1 г (0,0028 моль) гексахлорциклотрифосфазена в 50 мл ТГФ, затем к раствору приливали раствор фенолята соответствующего галогенфенола (0,0084 моль) в 50 мл ТГФ. Реакцию проводили 40 минут без нагревания, после чего к смеси приливали раствор натриевой соли бензилиден-4-аминофенола (2,52 г; 0,0128 моль) в 25 мл ТГФ и перемешивали при 65 °С в течение 8 часов.

Полученный раствор отфильтровывали от хлорида натрия и отгоняли ТГФ, остаток растворяли в хлороформе и высаждали в изопропиловый спирт. Продукт отфильтровывали и сушили в вакуум-сушильном шкафу при 50 °С в течение 5 часов. Выход 60%.

¹H ЯМР продукта на основе п-хлорфенола (ацетон-d6): 8,63-8,51 (т. ш. 1H, CH); 8,08-7,81 (м. ш. 6H, арил); 7,59-7,40 (м. ш. 12H, арил); 7,40-7,25 (д. ш., 6H, арил); 7,25-7,12 (д. ш., 6H, арил); 7,12-6,92 (д. ш., 6H, арил) м.д. ³¹P ЯМР (ацетон-d6): с. ш. расщ. 10,2 м.д.

9) Получение аминосодержащего фосфазена VIII из олигомеров VII (на примере хлорсодержащего производного)

В круглодонной колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником, растворяли 3 г (0,0028 моль) аминопроизводного олигомера на основе ГХФ и хлорфенола в 50 мл ТГФ, после чего к смеси добавляли 5 мл 10%-ой (масс.) соляной кислоты. Реакцию вели при перемешивании 2 часа при 50 °С, затем растворитель отгоняли, образовавшийся продукт измельчали и нейтрализовали от остатков HCl 50 мл 10%-го водного раствора NaOH при 50 °С в течение 5 часов при перемешивании. Смесь центрифугировали и продукт сушили в течение 8 часов при 60 °С в вакуум-сушильном шкафу. Выход продукта 1,42 г (60%).

¹H ЯМР производного на основе п-хлорфенола (ацетон-d6): 7,40-7,22 (д. ш. 12H, арил); 6,84-6,68 (д. ш. 12H, арил); 6,54 (с. ш., 6H, NH₂) м.д. ³¹P ЯМР (ацетон-d6): с. ш. расщ. 8,52 м.д.

**Синтез гексазамещенного арилоксициклофосфазена, содержащего
шесть гидроксильных групп**

1) Получение диаллилового эфира дифенолпропана

В круглодонной колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником, растворяли 5,4 г (0,096 моль) гидроксида калия в 30 мл этилового спирта, добавляли к раствору 10 г (0,044 моль) ДФП и смесь перемешивали до полного растворения. После этого в колбу приливали 8,6 мл (0,105 моль) аллилхлорида и

реакционную смесь нагревали до 50 °С. Синтез вели в течение 5 часов при перемешивании. Реакционную смесь отделяли от хлорида калия фильтрованием и отгоняли растворитель. Продукт растворяли в четыреххлористом углероде и промывали щелочной водой для очистки от моноаллильного замещенного и непрореагировавшего дифенолпропана. Очищенный раствор промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, органический слой отделяли и сушили прокаленным сульфатом магния. Растворитель отгоняли на вакуумно-ротаторном испарителе, продукт досушивали в вакуум-сушильном шкафу при 60 °С. Выход продукта 8,25 г (61%).

¹H ЯМР (ацетон-d₆): 7,41-7,20 (д., 4H, арил); 6,81-6,70 (д., 4H, арил); 6,18-5,95 (м. ш., 2H, =CH-); 5,48-5,23 (м. ш., 4H, CH₂=); 4,52-4,43 (д., 4H, -CH₂-); 1,67 (с., 6H, CH₃) м.д.

2) Снятие защитной аллильной группы с использованием катализатора Pd/C

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружали 0,4 г (0,00129 моль) диаллилового эфира ДФП, 0,1 г 5%-ого Pd/C, выступающего в роли катализатора, и отдельно приготовленный раствор 10% гидроксида калия в спирте (избыток). Реакцию вели при комнатной температуре в течение 25 часов. Полученную смесь отфильтровывали от катализатора, отгоняли растворитель на роторно-вакуумном испарителе и к кубовому остатку добавляли дистиллированную воду. Органические побочные продукты и непрореагировавший аллиловый эфир экстрагировали диэтиловым. Отделенный водный слой промывали 1М соляной кислотой и выделившийся продукт экстрагировали эфиром. Органический экстракт промывали дистиллированной водой и досушивали. Растворитель выпаривали на роторно-вакуумном испарителе, а продукт досушивали в вакуум-сушильном шкафу. Реакция протекала на 5% относительно аллильных групп.

3) Получение трет-бутоксид калия

В круглодонную колбу загружали 20 мл т-бутилового спирта, затем небольшими порциями к нему добавляли 1 г (0,0256 моль) металлического калия. Для более полного протекания реакцию вели при 50 °С при перемешивании с обратным холодильником. Избыток т-бутилового спирта отгоняли на роторном испарителе, полученный твердый трет-бутоксид калия сушили в вакуум-сушильном шкафу при 60 °С. Выход продукта количественный.

4) Изомеризация двойной связи в диаллиловом эфире дифенолпропана

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, заливали ранее приготовленный 0,5 М раствор т-бутоксид калия в сухом ДМСО (1,92 г (0,0246 моль) т-бутоксид калия в 34 мл ДМСО). После полного растворения т-бутоксид калия к раствору добавляли 2,91 г (0,0095 моль) диаллилового эфираДФП и реакцию вели при перемешивании при комнатной температуре в течение 3 часов. Полученный раствор высаждали в дистиллированную воду. Продукт отделяли от воды декантацией и сушили в вакуум-сушильном шкафу при температуре 60 °С в течение 24 часов. Выход продукта 2,04 г (70%).

¹Н ЯМР (ацетон-d₆): 7,27-7,12 (д., 4Н, арил); 6,98-6,72 (д., 4Н, арил); 6,58-6,42 (д. 2Н, =CH–O); 4,90-4,77 (м. ш., 2Н, C–CH=); 1,71 (с., 6Н, CH₃); 1,67 (с., 6Н, CH₃ уДФП) м.д.

5) Снятие изомеризованной защитной группы с использованием HgCl₂

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружали 0,5 г (0,00162 моль) изомеризованного производного диаллилового эфираДФП и 10 мл ТГФ. Затем к раствору добавляли 0,88 г (0,0325 моль) HgCl₂, 0,07 г (0,00032 моль) HgO и 0,5 мл H₂O. Реакцию вели при 50 °С в течение 7 часов, после чего растворитель отгоняли на роторном испарителе, продукт растворяли в ацетоне и отфильтровывали от непрореагировавшей соли ртути. После отгонки ацетона соединение перекристализовывали из хлорбензола и

сушили в вакуум-сушильном шкафу при температуре 60 °С в течение 24 часов. Выход продукта 0,266 г (72%).

¹Н ЯМР (ацетон-d₆): 7,25-7,11 (д., 4Н, арил); 6,96-6,68 (д., 4Н, арил); 1,67 (с., 6Н, CH₃) м.д.

б) Снятие изомеризованной защитной группы с использованием I₂

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружали 0,5 г (0,00162 моль) изомеризованного диаллилового эфираДФП и растворяли в 5 мл ТГФ. Затем к раствору добавляли 1 мл воды и 0,82 г (0,00323 моль) кристаллического йода. Реакционную массу перемешивали в течение 60 минут при 30 °С, после чего высаждали в 50 мл водного раствора тиосульфата натрия (10%). Полученный продукт отфильтровывали, растворяли в ацетоне и к раствору добавляли активированный уголь. После тщательного перемешивания с углем для очистки от примесей раствор фильтровали, отгоняли растворитель и продукт сушили в вакуум-сушильном шкафу. Выход продукта 0,24 г (65%).

¹Н ЯМР (ацетон-d₆): 7,24-7,13 (д., 4Н, арил); 7,01-6,72 (д., 4Н, арил); 1,72 (с., 6Н, CH₃) м.д.

7) Получение моноаллилового эфира дифенолпропана

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, приливали раствор 7,4 г (0,132 моль) гидроксида калия в 100 мл этилового спирта, засыпали 30 г (0,132 моль)ДФП и после полного растворения приливали 8,6 мл (0,105 моль) аллилхлорида. Синтез вели при 50 °С в течение 5 часов при перемешивании. Реакционную смесь отфильтровывали от выпавшего бромида калия и отгоняли растворитель. Сухой остаток растворяли в четыреххлористом углероде и экстрагировали подщелоченной водой для очистки от диаллильного производногоДФП. Затем в отделенную на делительной воронке водную часть по каплям добавляли соляную кислоту до нейтральной или слабокислой реакции среды и выделившийся продукт экстрагировали в новую порцию

четырёххлористого углерода. Многократным вымораживанием смесь очищали от непрореагировавшего дифенолпропана. Растворитель отгоняли, продукт сушили в вакуум-сушильном шкафу. Выход продукта 15,87 г (45%).

^1H ЯМР (ацетон- d_6): 7,41-7,23 (м. ш., 4Н, арил); 6,92-6,84 (д., 2Н, арил); 6,68-6,52 (д., 2Н, арил); 6,18-6,95 (м. ш., 2Н, $=\text{CH}$); 5,48-5,23 (м. ш., 4Н, $\text{CH}_2=$); 4,52-4,43 (д., 4Н, $-\text{CH}_2-$); 1,67 (с., 6Н, CH_3) м.д.

8) Синтез производного монофенолята дифенолпропана и ГХФ (соединения IX)

В круглодонной колбе с магнитной мешалкой и обратным холодильником готовили раствор 27,84 г (0,096 моль) фенолята монозамещенного аллильного производного дифенолпропана в 180 мл диглима. Затем в колбу загружали 4,2 г (0,012 моль) ГХФ, растворенного в 20 мл диглима. Реакцию вели при 110 °С в течение 10 часов. Реакционную массу высаждали в воду и центрифугировали. После декантации к осадку добавляли этиловый спирт (100мл) и нагревали до 60 °С для экстракции в него побочных продуктов. Осадок очищали декантацией и сушили в вакуум-сушильном шкафу при температуре 60 °С в течение 24 часов. Выход продукта 12,58 г (60%).

^1H ЯМР (ацетон- d_6): 7,21-6,83 (д. ш., 24Н, арил); 6,83-6,54 (д. ш., 24Н, арил); 6,18-6,95 (м. ш., 6Н, $=\text{CH}-$); 5,49-5,21 (м. ш., 12Н, $\text{CH}_2=$); 4,54-4,42 (д. ш., 12Н, $-\text{CH}_2-$); 1,68 (с., 36Н, CH_3) м.д. ^{31}P ЯМР (ацетон- d_6): с. 8,85 м.д. MS (MALDI-TOF) m/z : 1738 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (расч.: 1737).

9) Изомеризация двойных связей производного IX (получение соединения X)

В круглодонной колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником готовили 0,5 М раствор трет-бутоксидка калия в ДМСО (0,69 г (0,0062 моль) т-бутоксидка калия в 12,5 мл ДМСО). Затем к нему приливали отдельно приготовленный раствор 1 г (0,00058 моль) производного IX в 12,5 мл ДМСО. Реакцию вели при 70 °С в течение 6 часов при перемешивании. Полученный раствор высаждали в дистиллированную воду, выпавший продукт промывали водой и кипятили в этиловом спирте для экстракции побочных продуктов и

оставшегося ДМСО, после чего продукт декантировали и сушили в вакуум-сушильном шкафу при температуре 60 °С в течение 24 часов. Выход продукта 0,82 г (82%).

^1H ЯМР (ацетон- d_6): 7,17-7,05 (д. ш., 16H, арил); 6,92-6,80 (д. ш., 16H, арил); 6,49-6,38 (д., 6H, O-CH=C); 4,92-4,74 (м. ш., 6H, C=CH-C); 1,68-1,62 (д., 18H, CH_3); 1,60 (с., 36H, CH_3 у дифенолпропана) м.д. ^{31}P ЯМР (ацетон- d_6): с., 7,92 м.д. MS (MALDI-TOF) m/z : 1738 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (расч.: 1737).

10) Снятие защитной группы в изомеризованном производном X с использованием HCl (синтез соединения XI)

Снятие изомеризованных защитных групп с помощью хлорида ртути или кристаллического йода производили по описанным выше методикам.

В круглодонной колбе с магнитной мешалкой и обратным холодильником готовили раствор 0,7 г (0,0004 моль) изомеризованного производного монофенолята ДФП и ГХФ в 10 мл ТГФ. Затем к раствору добавляли 4 мл 10%-ой соляной кислоты, нагревали его до 65 °С и вели реакцию при перемешивании в течение 4 часов. После этого растворители отгоняли на роторном испарителе, а полученный продукт растворяли в подщелоченной воде (10%), перемешивали с активированным углем, отфильтровывали и высаждали в подкисленную воду. Осадок отфильтровывали, промывали его водой до нейтральной реакции и сушили в течение 12 часов при 60 °С в вакуум-сушильном шкафу. Выход продукта 0,52 г (87%).

^1H ЯМР (ацетон- d_6): 7,11-6,97 (д. д., 16H, арил); 6,87-6,77 (д., 8H, арил); 6,76-6,66 (д., 8H, арил); 1,57 (с., 36H, CH_3) м.д. ^{31}P ЯМР (ацетон- d_6): с., 7,88 м.д. MS (MALDI-TOF) m/z : 1500 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (расч.: 1497).

Получение эпоксисодержащих фосфазеновых олигомеров методом эпоксидирования

1) Эпоксидирование диаллилового эфира ДФП надмуравьиной кислотой, полученной in situ

В круглодонную колбу, объемом 150 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, добавляли 1 г (0,00324 моль) диаллильного эфира ДФП, и растворяли его в 50 мл хлороформа. Затем в колбу приливали 0,0734 мл (0,0019 моль) муравьиной кислоты. Реакционную смесь нагревали до требуемой температуры (30-50 °С) и при перемешивании к смеси прикапывали 0,224 мл 75% перекиси водорода. Эпоксидирование вели при интенсивном перемешивании в течение 6-18 часов. По завершению реакции, реакционную смесь промывали раствором карбоната натрия (5%) и несколько раз водой до нейтральной реакции. Полученный раствор сушили от воды прокаленным сульфатом магния, затем отфильтровывали, отгоняли растворитель на ротаторном испарителе и продукт сушили в вакуум-сушильном шкафу при 40°С в течение 5 часов.

2) Эпоксидирование диаллилового эфира ДФП другими надкислотами

В круглодонной трехгорлой колбе, объемом 150 мл, с обратным холодильником и магнитной мешалкой, готовили раствор 1 г (0,0032 моль) диаллильного эфира ДФП в 50 мл хлороформа. Затем в колбу добавляли 1,22 г (0,0071 моль) м-хлорнадбензойной кислоты (м-ХНБК) (при использовании мононадфталевой кислоты (НФК) – 1,29 г, надуксусной кислоты – 0,54 г). Реакционную смесь нагревали до требуемой температуры (20-50 °С) при перемешивании и вели реакцию в течение 6-18 часов. По завершению реакции, реакционную смесь охлаждали, отфильтровывали от выпавшей кислоты (для м-ХНБК и НФК), промывали 5%-ным раствором карбоната натрия и затем несколько раз водой до нейтральной реакции. Раствор сушили от воды прокаленным сульфатом магния, затем отфильтровывали, отгоняли

растворительна роторном испарителе и продукт сушили в вакуум-сушильном шкафу при 40 °С в течение 5 часов.

3) Эпоксидирование соединения IX (получение олигомера XII)

В круглодонную колбу, объемом 150 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, добавляли 1,5 г (0,00086 моль) соединения IX и растворяли его в 50 мл хлороформа. Затем в колбу добавляли 2,67 г (0,0155 моль) м-ХНБК. Реакционную смесь нагревали до 50 °С при перемешивании и вели реакцию в течение 20 часов. По завершении, реакционную смесь охлаждали, отфильтровывали от выпавшей кислоты, промывали раствором карбоната натрия (5%) и затем несколько раз водой до нейтральной реакции. Полученный раствор сушили от воды прокаленным сульфатом магния, затем отфильтровывали, отгоняли растворитель на роторном испарителе и продукт сушили в вакуум-сушильном шкафу при 40 °С в течение 5 часов. Выход продукта 1,3 г (82%).

¹H ЯМР (ацетон-d₆): 7,42-7,09 (д. ш., 24H, арил); 6,97-6,61 (д. ш., 24H, арил); 6,42-5,96 (м. ш., 1H, -CH=); 5,57-5,24 (м. ш., 2H, =CH₂); 4,62-4,47 (м. ш., 2H, -CH₂-); 4,42-3,71 (д. ш., 10H, -CH₂-); 3,44 (с. ш., 5H, -CHO-); 3,08-2,61 (д. ш., 10H, -CH₂-O-) м.д. ³¹P ЯМР (ацетон-d₆): с., 9,88 м.д.

Синтез гидрокси- и эпокисодержащих арилоксициклофосфазенов с регулируемым количеством функциональных групп

1) Синтез арилоксициклотрифосфазенов, содержащих 3 гидроксильные группы (на примере хлорфенола и дифенолпропана, соединение XIIIa)

В 3-горлой колбе с магнитной мешалкой, обратным холодильником, хлоркальциевой трубкой и термометром растворяли 1 г (0,00287 моль) ГХФ в 15 мл ТГФ, после чего прикапывали раствор 1,29 г (0,0086 моль) фенолята натрия хлорфенола в 30 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали 1 час при комнатной температуре, а затем в колбу приливали суспензию 2,87 г (0,0115 моль) фенолята дифенолпропана в 15 мл ТГФ и продолжали реакцию при температуре кипения

растворителя ещё 12 часов. За ходом реакции следили с помощью ^{31}P ЯМР спектроскопии. По окончании реакцию смесь отфильтровали, отгоняли растворитель и сушили остаток в вакууме 5 часов при 60 °С. Сухой остаток растворяли в хлорбензоле и вымораживали при -10 °С в течение 2 часов, после чего фильтровали от выпавшего избытка дифенолпропана и его фенолята. После упаривания хлорбензола на ротормном испарителе продукт сушили в вакууме при 80 °С в течение 5 ч. Выход 3 г (87%).

^1H ЯМР спектр хлорсодержащего гидроксиарилоксифосфазена (DMSO-d_6), м.д.: 7,40-7,20 (д., широкий, 6H, ароматическое кольцо хлорфенольного радикала); 6,94 (д., 12H, ароматическое кольцо ДФП радикала); 6,84-6,70 (м., широкий, 12H, ароматические кольца ДФП и хлорфенольных радикалов); 6,61 (д., 6H, ароматическое кольцо ДФП радикала); 1,57 (с., 18H, CH_3 -группа) м.д. ^{31}P ЯМР (DMSO-d_6): с., 10,08 м.д. MS (MALDI-TOF) m/z: 1101, 1199,5 (основной) и 1299 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

2) Синтез арилоксициклотрифосфазенов, содержащих 3 эпоксидные группы (на примере производного ГХФ, хлорфенола и дифенолпропана; соединение XIVa)

В 3-горлой колбе с обратным холодильником и магнитной мешалкой растворяли 3 г (0,0025 моль) производного XIIIa в 20 мл ТГФ, после чего к смеси приливали раствор 0,3 г (0,0075 моль) гидроксида натрия в 30 мл этанола. Через 20 мин к реакционной смеси прикапывали 1,156 г (0,0125 моль) эпихлоргидрина и перемешивали на холоду в течение 1 час, а затем нагревали до 50 °С и продолжали перемешивание еще 6 часов. По окончании реакции смесь фильтровали, растворители и остаточный эпихлоргидрин отгоняли на ротормном испарителе, остаток растворяли в хлороформе и промывали водой до нейтральной реакции по лакмусу. Органический слой отделяли, сушили хлористым кальцием и отгоняли хлороформ, полученный продукт сушили в вакууме при 50 °С в течение 5 часов. Выход 2,84 г (83%).

^1H ЯМР спектр хлорфенольного эпоксидного олигомера (ацетон- d_6) содержит следующие сигналы, м.д.: 7,40-7,20 (д., широкий, 6H, ароматическое

кольцо хлорфенольного радикала); 6,94 (д., 12H, ароматическое кольцо ДФП радикала); 6,84-6,70 (м., широкий, 12H, ароматические кольца ДФП и хлорфенольных радикалов); 6,61 (д., 6H, ароматическое кольцо ДФП радикала); 4,31-3,98 (д.м., 6H, CH₂); 3,31-3,21 (м., 3H, CH), 2,82-2,60 (д.м., 6H, CH₂ у эпоксидной группы); 1,57 (с., 18H, CH₃) м.д. ³¹P ЯМР (DMSO-d₆): с., 8,24 м.д. MS (MALDI-TOF) m/z основные: 1213, 1311,5 и 1367,5 [M+H]⁺.

Аналогично получали эпокисодержащие производные других гидроксиарилоксициклотрифосфазенов.

3) Одностадийный синтез смеси обычных (ЭД-20) и эпоксифосфазеновых олигомеров при содержании последних 80 масс % (на примере соединения XIVa)

К раствору 10 г (0,0287 моль) гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) в 50 мл ТГФ приливали при перемешивании раствор фенолята хлорфенола (12,96 г, 0,0861 моль) в ТГФ (50 мл). Реакционную смесь перемешивали 2 часа, после чего к ней приливали суспензию монофенолята дифенолпропана (28,7 г, 0,1148 моль) в ТГФ (100 мл) и вели реакцию при температуре кипения растворителя еще 9 часов. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, приливали к ней раствор NaOH (4,59 г, 0,1148 моль) в этиловом спирте (75 мл) и избыток эпихлоргидрина (26,55 г, 0,287 моль) и вели синтез 2 часа при комнатной температуре и 5 часов при 60 °С. После этого реакционную смесь охлаждали, отфильтровывали от образовавшегося осадка, отгоняли растворители и избыток эпихлоргидрина, и сушили полученный остаток в вакуум-сушильном шкафу при 60 °С в течение 5 часов. Выход 40,22 г (82%), продукт состоит из 80% арилоксициклотрифосфазена, содержащего в среднем 3 атома хлора и 3 эпоксидные группы, и 20% связующего типа ЭД-20.

Синтез циклофосфазенов с метилольными группами

Получение производного XV (на примере хлорфенольного производного XIII)

В круглодонной колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником, растворяли 0,15 г (0,00268 моль) КОН в 20 мл бутилового (или н-пропилового)

спирта. К полученному раствору добавляли 1 г (0,00089 моль) производного **XIII** и 0,5 мл формалина (35%, 0,0063 моль формальдегида). Полученную смесь перемешивали в течение 7 часов при температуре 55 °С, после чего реакционную смесь высаждали в слегка подкисленную уксусной кислотой воду, промывали дистиллированной водой и сушили в вакуум-сушильном шкафу. Выход 0,86 г (70%).

^1H ЯМР (d-ДМСО): 7,47-7,13 (м. ш., 12H, арил); 7,05 (с. ш., 6H, арил); 6,97-6,57 (м. ш., 12H, арил); 4,5 (с., 12H, CH_2OH); 1,67 (с., 18H, CH_3) м.д. ^{31}P ЯМР (d-ДМСО): с., 8,67 м.д.

2.3 Методы исследования

Общие методы исследования полученных веществ

Для исследований структурных характеристик получаемых веществ использовали ЯМР ^1H , ^{31}P и ИК-спектроскопии.

^{31}P и ^1H ЯМР спектры регистрировали на спектрометре Bruker CXP-200 при 81 и 200 МГц соответственно. В качестве внутренних стандартов использовали сигналы дейтерированных растворителей. Химические сдвиги сигналов рассчитывали относительно эталонов – тетраметилсилана (^1H) и фосфорной кислоты (^{31}P). Обработку спектров проводили с помощью компьютерной программы «MestReNova Lab».

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Thermo Scientific Nicolet 380 с использованием таблеток KBr. Обработку спектров производили на компьютерной программе «Omnic».

Температуры плавления были определены на дифференциально-сканирующем калориметре Mettler Toledo DSC-822e при скорости нагревания 20°C/мин в токе аргона.

Термостойкость полимеров определяли методом динамического термогравиметрического анализа в токе аргона при скорости нагревания 10°C/мин на дериватографе системы Ф. Паулик, Ж. Паулик и Л. Эрден фирмы «МОН»

(ВНР) в лаборатории физики полимеров института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Масс-спектры MALDI-TOF (matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry time of flight, матрично-активированная лазерная десорбционно/ионизационная масс-спектрометрия с времяпролётным детектором) были получены на спектрометре Bruker Auto Flex II (выполнено Борисовым Р.С. в ИНХС РАН им. А.В. Топчиева).

Количественное определение эпоксидных групп

Определение % содержания эпоксидных групп осуществляли обратным титрованием ионов хлора нитратом ртути.

Реактивы: 0,2 Н раствор нитрата ртути, 0,2 Н HCl в диоксане (1,7 г мл HCl в 100 мл диоксана).

Титрованием определяли содержание ионов хлора в холостой пробе. Затем к навеске 0,1-0,2 г эпоксидного производного добавляли 10 мл раствора HCl в диоксане. Для полноты завершения реакции раскрытия оксирановых циклов, пробы оставляли на 2 часа в плотно закрытых приемниках. Избыток хлорид ионов оттитровывали раствором нитрата ртути в присутствии дифенилкарбозона в качестве индикатора, до образования фиолетовой окраски. Содержание эпоксидных групп вычисляли формуле:

$$\text{ЭЧ}\% = \frac{0.0086 \cdot K \cdot (V_1 - V_2) \cdot 100}{g}$$

где V_1 – объем раствора нитрата ртути, пошедшего на титрование холостой пробы, мл; V_2 – объем раствора нитрата ртути пошедшего на титрование пробы с навеской вещества, мл; g – навеска вещества, г; 0,0086 – количество эпоксидных групп, соответствующее 1 мл 0,2 Н раствора нитрата ртути, K – поправочный коэффициент к 0,2 Н раствору нитрата ртути.

Кондуктометрическое титрование

Определение количества фенольных групп осуществляли обратным кондуктометрическим титрованием. Реактивы: 0,1 Н раствор NaOH и 0,1 Н раствор HCl.

Навеску 0,1 г соединения **XI** растворяли в 25 мл 70% этилового спирта, после чего отбирали аликвотную часть (5 мл) в ячейку для титрования, добавляли к пробе 10 мл раствора щелочи и погружали в нее электрод. В ячейку добавляли 70% раствор этилового спирта таким образом, чтобы электрод был полностью погружен в анализируемый раствор. Полученную смесь оттитровывали раствором соляной кислоты. По показаниям прибора строили график в координатах электропроводность – V_{HCl} , по которому определяли количество соляной кислоты, израсходованное на титрование Na-фенолята. Содержание гидроксильных групп X вычисляли по формуле:

$$X\% = \frac{0.1 \cdot M \cdot (V_2 - V_1)}{1000 \cdot g} \cdot \frac{V_K}{V_a}$$

где V_1 – объем раствора HCl, пошедшего на титрование избытка NaOH, мл; V_2 – объем раствора HCl, пошедшего на титрование Na-фенолята и избытка NaOH, мл; g – навеска вещества, г; M – молекулярная масса гидроксильной группы, 0,1 – нормальность раствора HCl.

Определение огнестойких, диэлектрических и механических характеристик

1) Определение стойкости к горению по ГОСТ 28157-89 [118]

Для определения стойкости к горению готовили образцы, имеющие форму брусков длиной 125, шириной 10 и толщиной 5 мм. Для этого промышленную эпоксидную смолу ЭД-20 (либо полученную одностадийным методом смесь эпоксисодержащих фосфазенов и смолы, аналогичной ЭД-22) тщательно перемешивали с фосфазеновыми добавками и отвердителем до полной гомогенизации, разливали по формам, выдерживали 12 ч при комнатной температуре, а затем ещё 2 часа при 150 °С. Количество отвердителей подбиралось таким образом, чтобы получить гель-фракцию 95%. В качестве

отвердителей использовался этилендиамин, аминофеноксиклотрифосфазен или их смеси друг с другом.

Полученные таким образом образцы подготавливали к испытаниям согласно условиям ГОСТ и испытывали на стойкость к горению по методу А и Б. Так как все образцы, включая промышленную эпоксидную смолу ЭД-20, успешно проходят испытания по методу А, при определении стойкости к горению по данному методу определялись и сравнивались времена горения и тления горизонтально закрепленных образцов. При испытании по методу Б определялись и сравнивались времена горения и тления вертикально закрепленных образцов.

2) Определение кислородного индекса по ГОСТ 12.1.044-99 [119]

Сущность метода определения кислородного индекса заключается в нахождении минимальной концентрации кислорода в потоке кислородно-азотной смеси, при которой наблюдается самостоятельное горение вертикально расположенного образца, зажигаемого сверху. Для этого готовили образцы, имеющие форму брусков с размерами 100x5x5 мм. Образцы готовили по методике, описанной в разделе «Определение стойкости к горению», в качестве отвердителей использовали этилендиамин или изометилтетрагидрофталевый ангидрид. Испытания проводили в институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН.

3) Определение диэлектрических свойств отвержденных композиций

Определение диэлектрических свойств отвержденных композиций проводили согласно ГОСТ 6433.1.-71 [120], 6433.2.-71 [121], 6433.3.-71 [122] и 6433.4.-71 [123] в ООО «НПФ Диэлектрик». Электрическую прочность определяли по ГОСТ 6433.3-71 при плавном подъеме переменного (частотой 50 Гц) напряжения. Испытаниям подвергали отвержденный компаунд. Образцы – диски диаметром 100 мм, толщиной 1 мм. Режимы отверждения: 150 °С – 2 часа, 200°С – 2 часа.

Условия окружающей среды по ГОСТ 6433.1-71 (для всех исследования раздела) при нормализации, кондиционировании и испытании образцов:

- испытания при комнатной температуре: 6-24 ч (15-35 °C) 45-75 %; М (15-35 °C) 45-75 %,
- испытания при повышенной температуре: 6-24 ч (15-35 °C) 45-75 % + 0,25 ч (200 °C) кремнийорганическая жидкость; М (200 °C) кремнийорганическая жидкость. Применяли латунные цилиндрические электроды. Диаметр электрода напряжения – 25 мм, диаметр нижнего электрода – 75 мм.

Удельное объемное электрическое сопротивление определяли при постоянном напряжении по ГОСТ 6433.2-71 на аналогичных образцах. Применяли электроды из отожженной алюминиевой фольги толщиной 20 мкм. Притирали электроды с помощью тонкого слоя кремнийорганического вазелина. Диаметр измерительного электрода – 50 мм. Испытательное напряжение – 100 В.

Тангенс угла диэлектрических потерь и диэлектрическую проницаемость определяли по ГОСТ 6433.4-71 на аналогичных образцах. Применяли электроды из отожженной алюминиевой фольги толщиной 20 мкм. Притирали электроды с помощью тонкого слоя кремнийорганического вазелина. Диаметр измерительного электрода – 50 мм. Испытательное напряжение – 100 В.

Усадку определяли по изменению диаметра диска отвержденного образца компаунда по отношению к диаметру формы.

4) Определение адгезии и ударной прочности отвержденных композиций

Адгезию полученных композиций к листовому металлу (сталь 3) определяли методом сдвига по ГОСТ 14759-69 [124]. Измерение ударной прочности отвержденных олигомеров проводилось по ГОСТ 14235-69 [125] (прибор типа Динстат). Измерения проводили на кафедре технологии переработки пластических масс Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Функциональные арилоксициклотрифосфазены находят все большее применение в высокотехнологичных областях науки и техники. Благодаря полифункциональности, неорганическому ядру и наличию органических радикалов их можно использовать для модификации различных органических полимеров и, соответственно, получения полимерных композиционных материалов с улучшенными свойствами. В качестве исходного фосфазена для синтеза функциональных арилоксициклотрифосфазенов в настоящей работе использован гексахлорциклотрифосфазен, так как его довольно легко можно получить и очистить в лабораторных условиях, и на нем легко изучать способы синтеза различных органофосфазенов. К тому же он является основной составной частью смеси циклических хлорфосфазенов, получение которой технологично и легко реализуемо в промышленных масштабах.

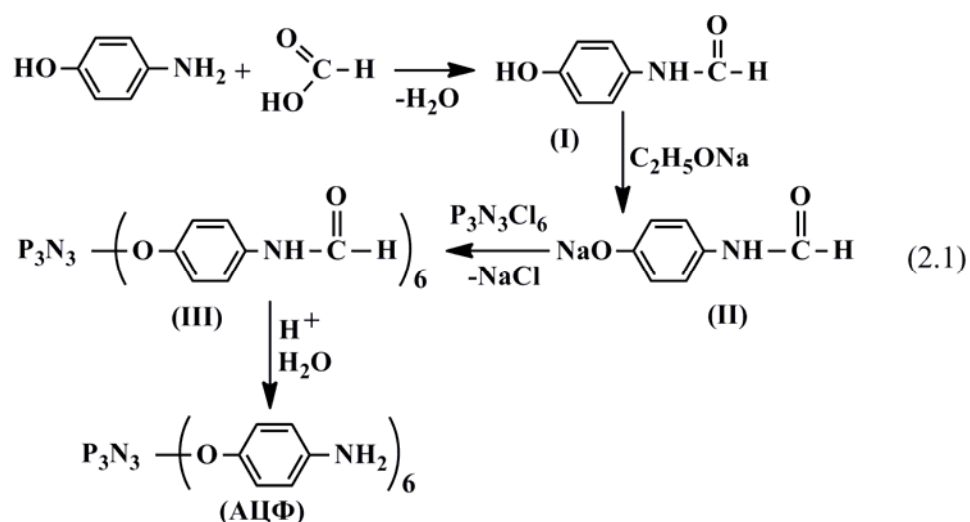
3.1 Синтез и свойства аминоксодержащих арилоксициклофосфазенов

Существуют несколько методик получения аминоксодержащих арилоксициклофосфазенов: восстановление нитрогруппы в нитрофеноксициклотрифосфазене до аминоксодержащей группы на платиновом катализаторе и понижение функциональности ГХФ при реакции с п-аминофенолятом натрия, но сложный синтез, использование дорогих катализаторов и возможность протекания побочных реакций, в частности сшивания образующегося продукта и окисление п-аминофенолята натрия, ограничивают их широкое применение.

Для упрощения синтеза гекса(п-аминофенокси)циклотрифосфазена (АЦФ) решено было использовать п-аминофенол, в котором предварительно защищали аминоксодержащую группу, так как она является сильным нуклеофилом, и при прямой его реакции с ГХФ реакция замещения атомов хлора будет проходить как с гидроксигруппой, так и с аминоксодержащей группой. Ввиду того, что ацетоамидная защитная группа является очень устойчивой и снимается в жестких условиях, то использование парацетамола (ацетоамидофенола) для замещения атомов хлора в ГХФ с целью дальнейшего получения АЦФ не представляется возможным, так

как при удалении защитной группы может происходить разрушение фосфазенового кольца. Из легко удаляемых защитных групп, устойчивых в щелочной среде, были выбраны азометиновая (основание Шиффа) и формильная группы.

Аминофеноксциклотрифосфазен с формильной защитной группой получали по следующей схеме:

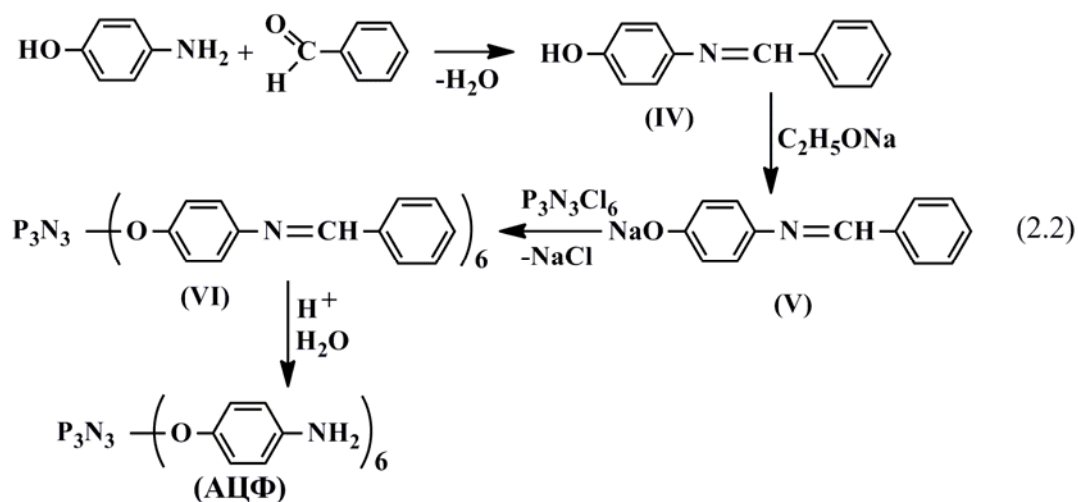


Реакцию между п-аминофенолом и муравьиной кислотой вели в среде диоксана при температуре 100 °С в токе инертного газа и с трехкратным избытком муравьиной кислоты по сравнению с п-аминофенолом. Из ^1H ЯМР спектра продуктов видно, что при проведении этой реакции помимо амидных групп образуются имидные, что затрудняет определение выхода и количеств защищенного п-аминофенола, а при использовании меньших количеств муравьиной кислоты в продуктах реакции присутствует исходный п-аминофенол.

Реакцию между ГХФ и фенолятами п-формаминофенола проводили в среде диглима с восьмикратным избытком фенолята по отношению к ГХФ, для обеспечения максимальной степени замещения атомов хлора в исходном соединении. Полученные соединения – черные порошкообразные вещества. Согласно ^{31}P ЯМР спектру проходит полное замещение атомов хлора, но выход продукта при этом составляет всего 50%. При снятии формильной защитной группы никаких побочных реакций с фосфазеновым кольцом не происходит, о чем свидетельствует наличие синглета на фосфорном ЯМР спектре, но выход продукта реакции также оказывается довольно низким (42%). Кроме того АЦФ и

промежуточные вещества при его синтезе по данной методике оказалось трудно очистить от примесей.

Поэтому, в качестве основного способа получения арилоксициклотрифосфазена с аминными группами был выбран метод с использованием основания Шиффа:



Способ защиты аминогруппы через образование соответствующего основания Шиффа известен уже довольно давно, но не получил широкого распространения из-за нестойкости азометиновой группы в кислых средах. Однако устойчивость в нейтральных и щелочных средах, а также простота как введения, так и удаления этой защитной группы, являются в данном случае значительным преимуществом по сравнению с прочими защитными группами.

Наибольшей химической стойкостью обладают основания Шиффа полученные из аминов и ароматических альдегидов, поэтому для защиты аминогруппы в п-аминофеноле решено было использовать бензальдегид. Бензилиден-4-аминофенол (IV) синтезировали реакцией п-аминофенола с бензальдегидом в среде этилового спирта. Полученное соединение представляет собой игольчатые кристаллы светло-желтого цвета с температурой плавления 182-184 °С. Наблюдаемые на ^1H ЯМР спектре (рисунок 1) сигналы **а**, **б**, **г** и **д** соответствуют протонам ароматических колец, а сигнал **в** в области 8,6 м.д. отвечает протону СН группы. Как видно из спектра представленного соединения реакция проходит полностью и никаких побочных реакций в процессе синтеза не происходит.

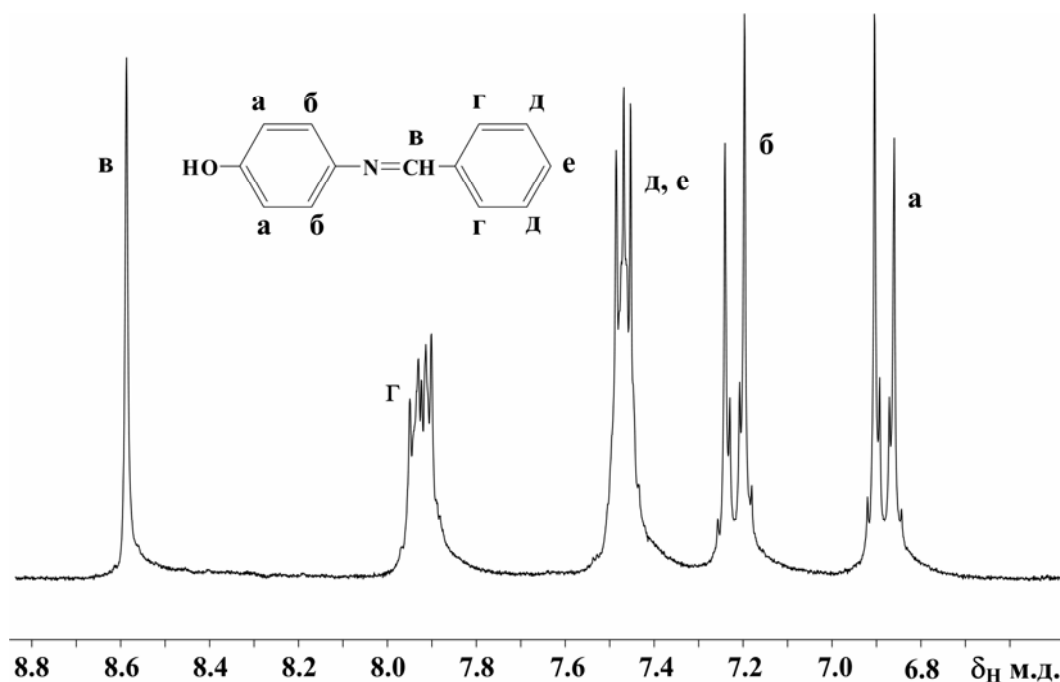


Рисунок 1 – ^1H спектр бензилиден-4-аминофенола

Фенолят полученного бензилиден-4-аминофенола получали через переалкоголиз из этилата натрия. Его реакцию с ГХФ проводили в среде сухого ТГФ при температуре кипения растворителя при мольном соотношении фенолят : ГХФ равном 8. На фосфорном ЯМР спектре (рисунок 2) проявляется синглет, что свидетельствует о полном замещении всех шести атомов хлора на соответствующий радикал и сохранении фосфазенового кольца. Согласно протонному спектру сохраняется структура органического радикала. Небольшое уширение сигналов связано с увеличением количества однотипных атомов водорода в одной молекуле.

Снятие защиты с аминогруппы проводили гидролизом соединения **VI** в присутствии разбавленной соляной кислоты. Синглетный пик в фосфорном ЯМР спектре (рисунок 3) свидетельствует об отсутствии побочных реакций с участием фосфазенового кольца при гидролизе **VI**. На ^1H ЯМР спектре гексакис(4-аминофенокси)циклотрифосфазена отсутствуют сигналы в области 8,6, 7,8 и 7,4 м.д., характерные для протонов защитной бензальдегидной группы. При этом на нем присутствуют сигналы протонов ароматического кольца (сигналы **а**, **б**), а также сигнал **в** при $\delta_{\text{H}} = 4,5$ м.д. соответствующий протонам аминогруппы.

Температура плавления полученного порошкообразного АЦФ составляет 156-159°C.

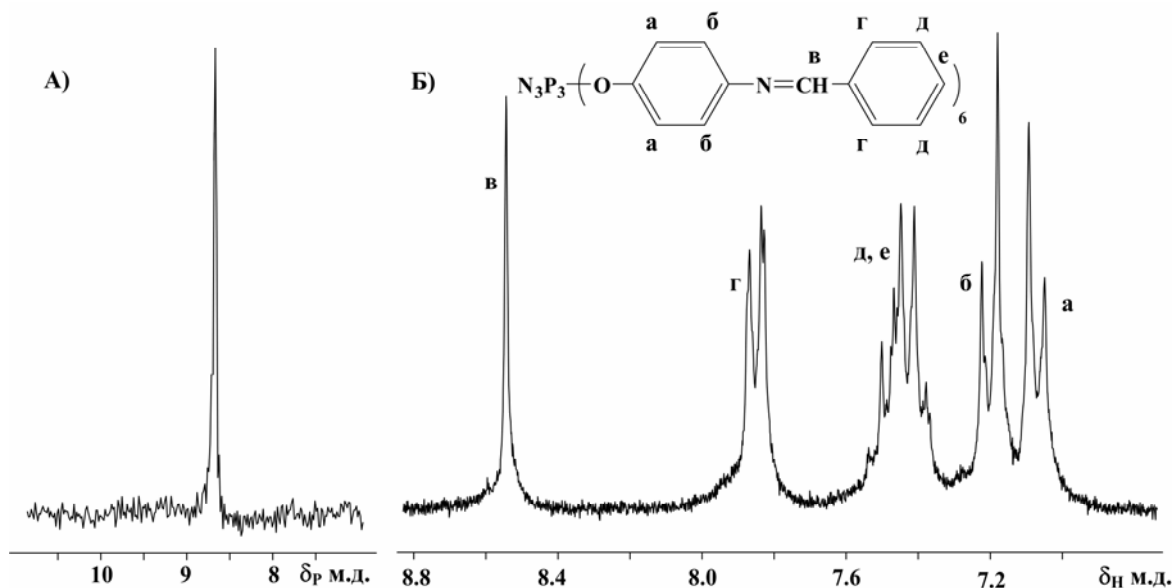


Рисунок 2 – ^{31}P (А) и ^1H (Б) спектры соединения VI

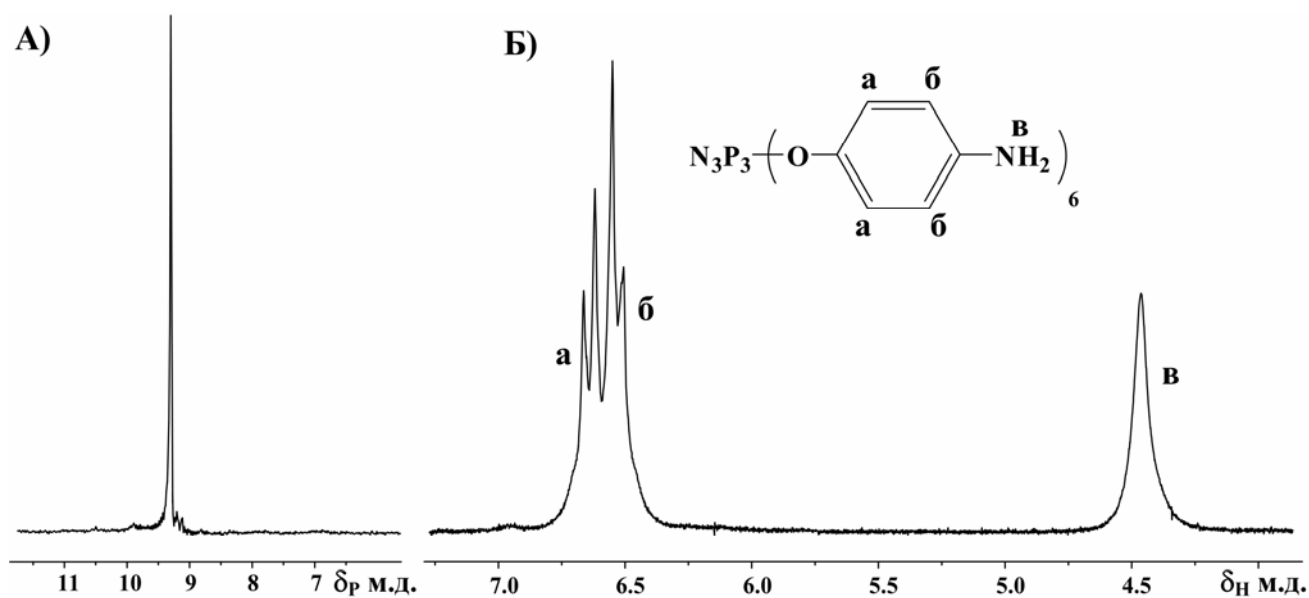


Рисунок 3 – ^{31}P (А) и ^1H (Б) спектры гексакис(4-аминофеноксид) циклотрифосфазена

На MALDI-TOF масс-спектре АЦФ (рисунок 4) сигнал с m/z равный 784 $[\text{M}+\text{H}]^+$ отвечает искомому соединению, а сигналы 806 и 822 отвечают молекулярным ионам, с присоединившимися ионами натрия и калия соответственно. Эти данные так же подтверждают выделение чистого АЦФ.

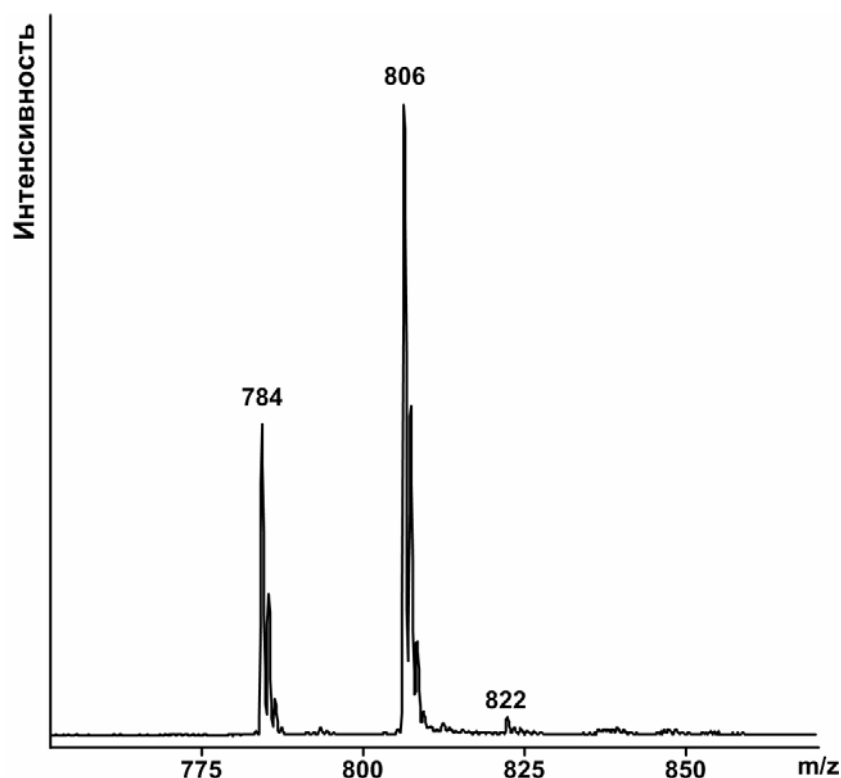


Рисунок 4 – MALDI-TOF масс спектр АЦФ

Полученный АЦФ может быть использован в качестве сомономера при получении полиамидов и полиимидов, а так же в качестве отвердителя эпоксидных смол, повышающего термостойкость готовых композиций, однако данных о придании таким композициям негорючих свойств в научной литературе обнаружить не удалось. Поэтому в настоящей работе АЦФ был использован в качестве отвердителя промышленной смолы ЭД-20, а полученные композиции были испытаны на стойкость к горению по ГОСТ 28157-89.

В нормальных условиях совместить АЦФ с эпоксидными смолами не удастся, однако известно [61], что при повышенных температурах он легко растворяется в них без выделения в отдельную фазу при охлаждении. В настоящей работе было выяснено, что совмещение хорошо проходит уже при температуре 80-90 °С. При получении отвержденных смол для совмещения использовали эту температуру, так как при повышении температуры начинаются процессы отверждения и существует возможность быстрой сшивки композиций до полного растворения АЦФ в эпоксидной смоле. Количество АЦФ,

необходимое для образования гель-фракции с выходом $>95\%$, соответствует расчетному и составляет 39% от массы связующего (рисунок 5А).

Определение оптимальной температуры отверждения эпоксидной смолы АЦФ показало, что при комнатной температуре за 2 часа образуется всего 30% гель-фракции, а за последующие 24 часа она нарастает лишь до 33%. Скорее всего это связано с резким увеличением вязкости композиции и низкой подвижностью молекул АЦФ. Увеличение температуры способствует повышению выхода гель-фракции (рисунок 5Б). Так, её количество при 130 °С за 2 часа достигает максимального значения (95%) и практически остается неизменным с увеличением продолжительности отверждения (рисунок 5В).

Для изучения влияния АЦФ на огнестойкость отвержденных с его помощью композиций, АЦФ использовали совместно с этилендиамином. Количества отвердителей подбирали таким образом, чтобы получить одинаковое содержание гель-фракции, которую определяли экстракцией низкомолекулярных веществ ацетоном на аппарате Сокслета в течение двух часов. Содержание низкомолекулярных веществ во всех образцах не превышало 4,4%.

Испытания по стойкости к горению отвержденных с помощью АЦФ эпоксидных смол проводили в соответствии с ГОСТ 28157-89 (таблица 1). При постепенном увеличении содержания АЦФ в композициях увеличивается их устойчивость к горению, что видно из данных по самозатуханию горизонтально закрепленных образцов. При этом даже небольшие количества АЦФ способствуют прекращению образования горящих капель при вертикальном методе испытания. При использовании только АЦФ в качестве отвердителя получаемая композиция относится к одной из наивысших категорий стойкости к горению ПВ-1.

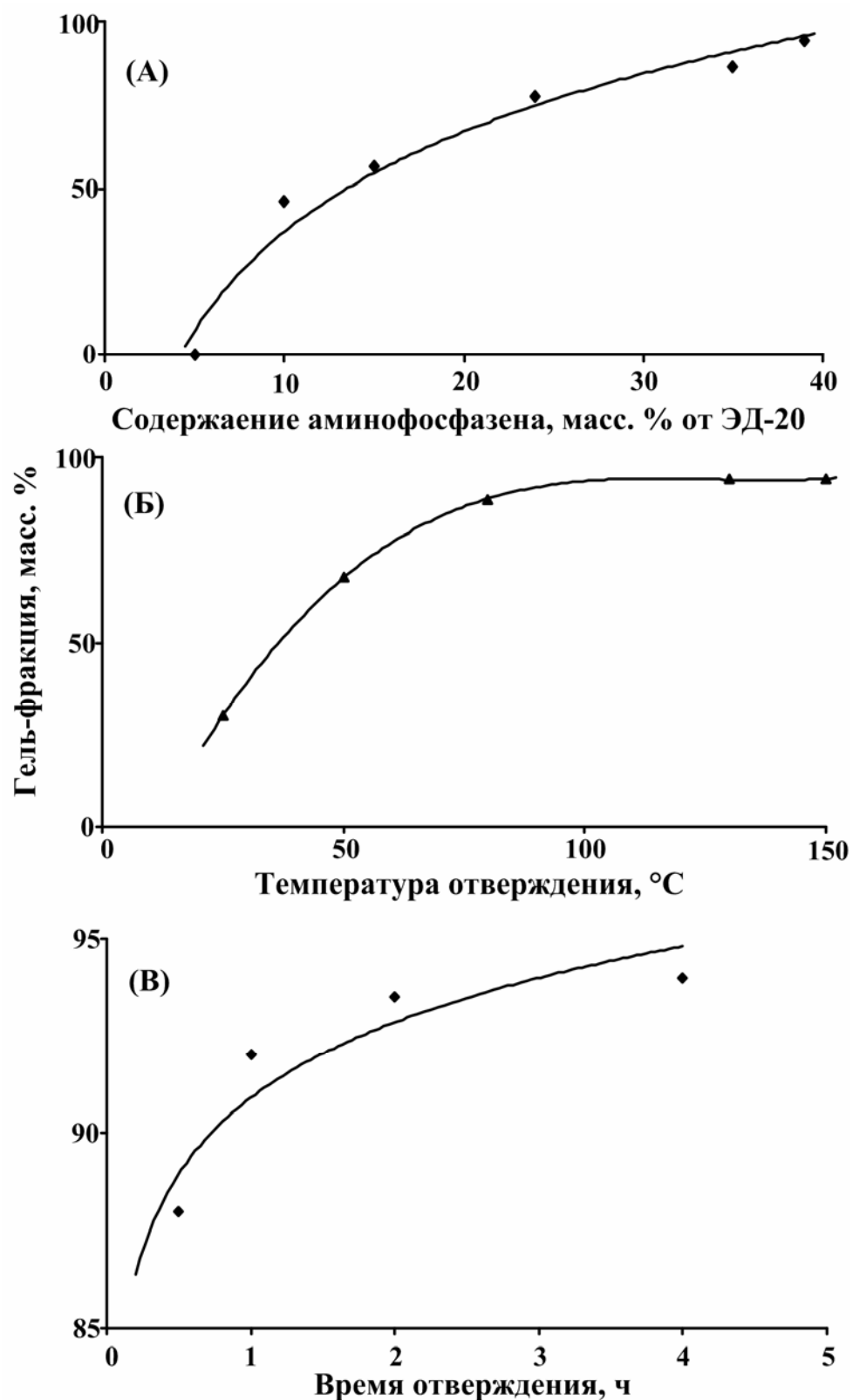


Рисунок 5 – Изменение содержания гель-фракции при отверждении ЭД-20 от количества АЦФ (А), от температуры (Б) и от продолжительности (В) отверждения (А – время отверждения 2 ч при 130 °С, Б – время отверждения 2 ч, АЦФ - 39%, В – температура отверждения 130 °С, АЦФ - 39%)

Таблица 1 – Состав и свойства отвержденной с помощью АЦФ и его смесями с этилендиамином смолы ЭД-20 (гель-фракция 95%)

Опыт №	Отвердители, масс %		Время горения горизонтально закрепленного образца, с (метод А)	Наличие горящих капель, поджигающих вату (метод Б)	Категория стойкости к горению
	АЦФ	Этилен-диамин			
1	0	8,4	110	Да	ПГ
2	5	7,2	73	Нет	ПГ
3	15	5	41	Нет	ПГ
4	39	0	4	Нет	ПВ-1*

* Время горения вертикально закрепленного образца 7 с, после второго приложения пламени 28 с.

По данным динамического ТГА ($\Delta T=10$ град/мин, аргон), представленного на рисунке 6, у образца 2 (таблица 1) температура начала разложения повышается с 290 °С (для образца 1) до 330 °С, а при использовании для отверждения только АЦФ (образец 4) температура начала разложения увеличивается до 350 °С.

Представленный метод синтеза является простым способом получения АЦФ с хорошими выходами. Использование дешевых реагентов и легкость синтеза промежуточных веществ и целевого продукта существенно упрощает получение циклического фосфазена с аминогруппами, по сравнению с существующими методами.

Композиции на основе эпоксидных смол с минеральными наполнителями отвержденные АЦФ имеют наивысшую категорию стойкости к горению ПВ-0. Разработанный метод синтеза гексааминофеноксиклотрифосфазена можно рассматривать как модельную реакцию для получения линейных полимерных фосфазенов, содержащих в боковых ответвлениях свободную аминогруппу.

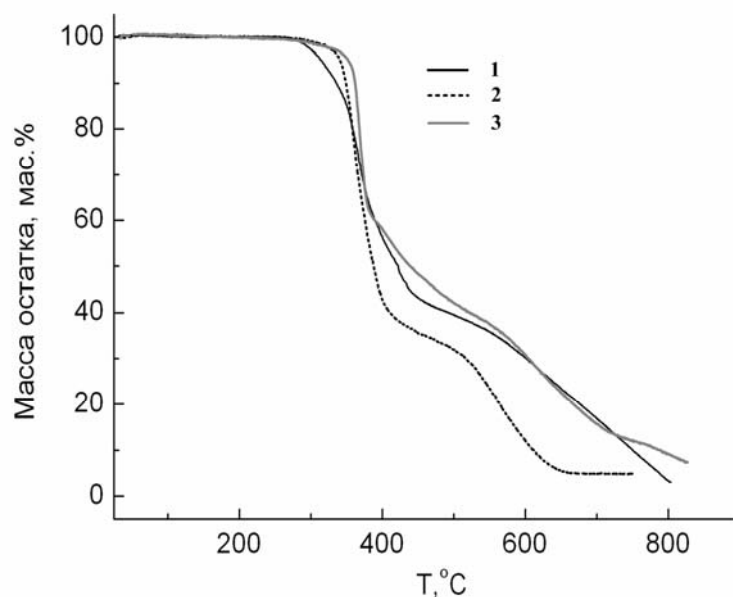
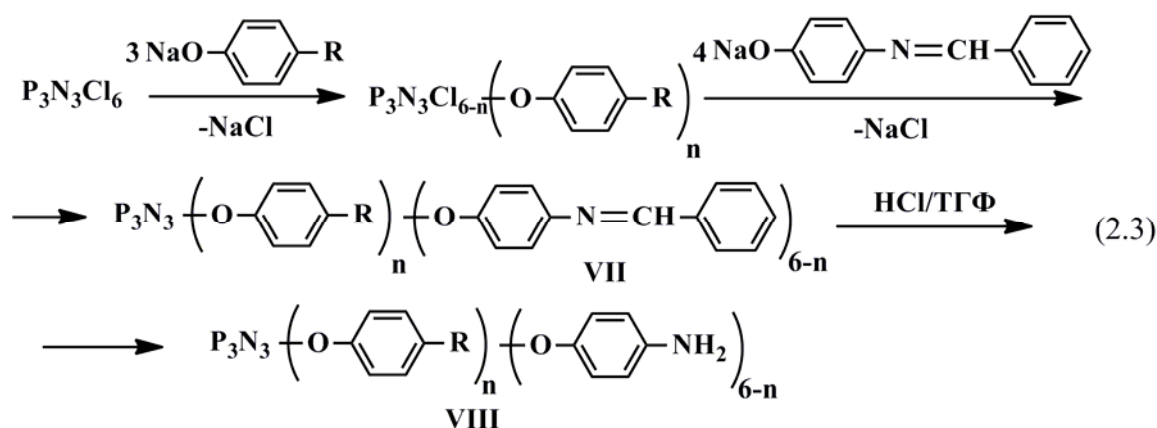


Рисунок 6 – Кривые ТГА смолы ЭД-20, отвержденной с использованием этилендиамина (1), этилендиамина с добавлением 5% масс. АЦФ (2) и чистого АЦФ (3)

С целью дальнейшего повышения эффективности аминифеноксициклофосфазенов как отвердителей-антипиренов был осуществлен синтез аминифенольного производного на основе ГХФ, п-аминофенола и галогенфенолов по следующей схеме:



R = Cl или Br, n = 2-4.

Присоединение феноксирадикалов к исходному ГХФ осуществляли поэтапно. Сначала атомы хлора в ГХФ замещали галогенфенолятом в растворе ТГФ без нагревания в течение 2 часов, затем, без выделения продукта, в

реакционную среду добавляли фенолят основания Шиффа, поднимали температуру до кипения растворителя и нагревали 8 часов.

Синглетный сигнал на фосфорном ЯМР спектре после присоединения фенолята основания Шиффа (рисунок 7А) подтверждает то, что в результате реакции происходит полное замещение всех шести атомов хлора в ГХФ на органические радикалы. Расщепление сигнала на фосфорном спектре является типичным для циклических фосфазенов, содержащих различные заместители.

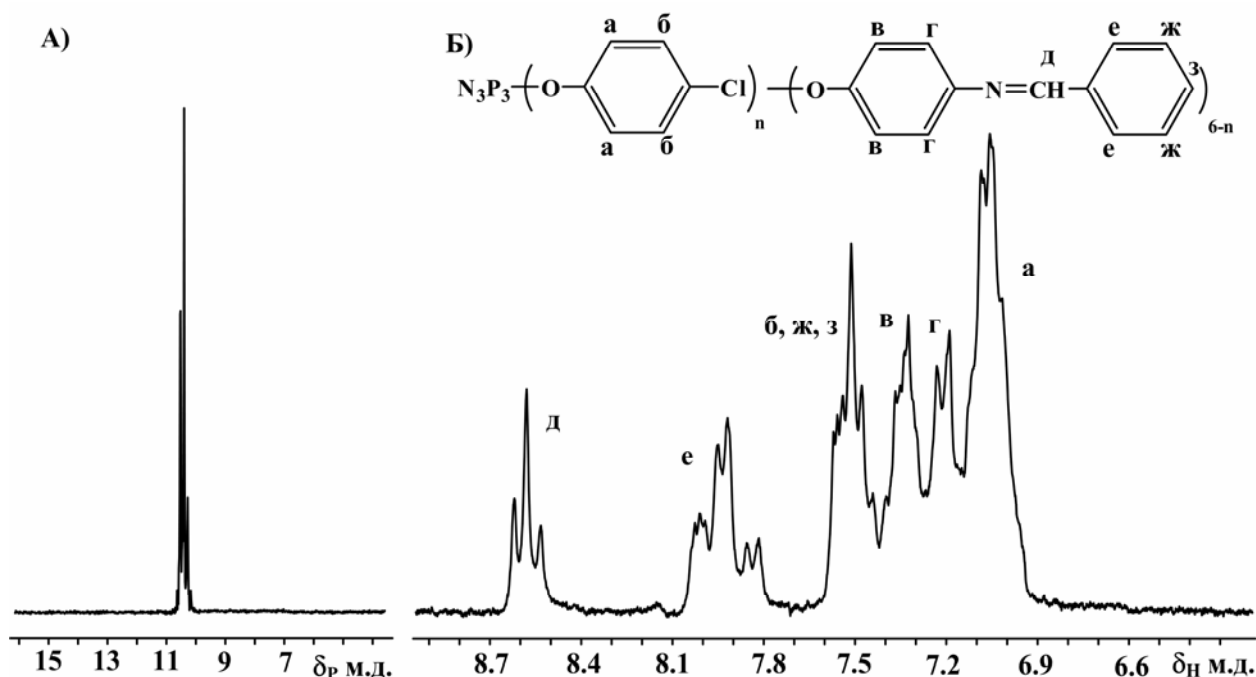


Рисунок 7 – ^{31}P (А) и ^1H (Б) спектры производного VII, содержащего хлорфенокси- и аминфенокси- заместители. Соединение получено при мольном соотношении ГХФ : хлорфенол : основание Шиффа = 1 : 3 : 6

На протонном ЯМР спектре (рисунок 7Б) присутствуют сигналы всех протонов данного соединения.

После снятия защитных групп в кислой среде на протонном спектре производного VIII (рисунок 8Б) наблюдаются сигналы атомов водорода при ароматическом кольце хлорфенола в области 7,4-7,2 м.д., аминфенола в области 6,8-6,7 м.д., а также сигнал при 6,52 м.д., соответствующий протонам аминогруппы. При этом на спектре отсутствуют сигналы в области 8,7-8,5 и 7,9-

7,7 м.д., характерные для протонов защитной азометиновой группы. Сигнал в области 10,5 м.д. и отсутствие побочных сигналов на фосфорном спектре данного соединения (рисунок 8А) подтверждает то, что в результате реакции не происходит разрушения цикла. Спектры продуктов, полученных с использованием бромфенола, аналогичны.

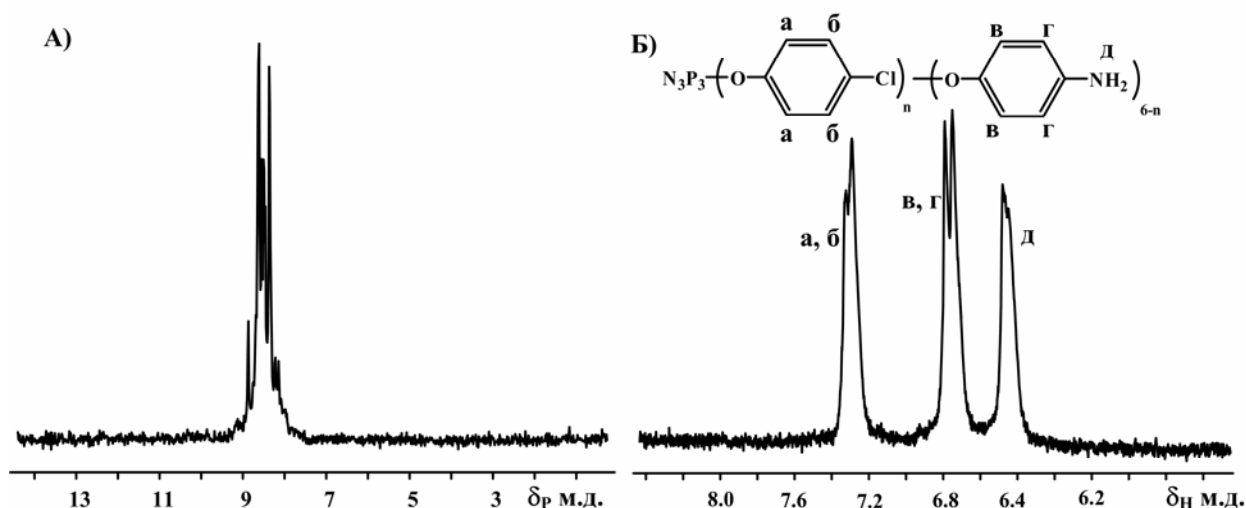
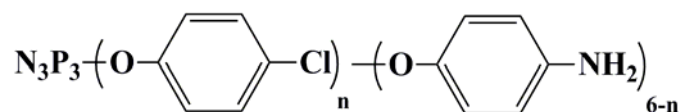


Рисунок 8 – ^{31}P (А) и ^1H (Б) спектры соединения VIII

На MALDI-TOF масс-спектре полученного соединения (рисунок 9) присутствует множество пиков, свидетельствующих о статическом характере замещения и отвечающих молекулярным ионам фосфазенов с общей формулой



с различными значениями n и соответствующими им величинами $[\text{M}+\text{H}]^+$

Основные сигналы отвечают соединениям с n равным 2, 3 и 4 (m/z ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 822, 841 и 860 соответственно). Повышенная интенсивность сигналов с большим количеством аминогрупп, скорее всего, связана с лучшей растворимостью в воде солей данных соединений при очистке продуктов. Примеси побочных продуктов отвечают соединениям с присоединенной к аминогруппе соляной кислотой, молекулам с присоединившимися ионами натрия и калия с матрицы, а также молекулам, с которых не удалена защитная группа. Схожая картина наблюдается

на MALDI-TOF масс-спектре соединения, полученного с использованием бромфенола.

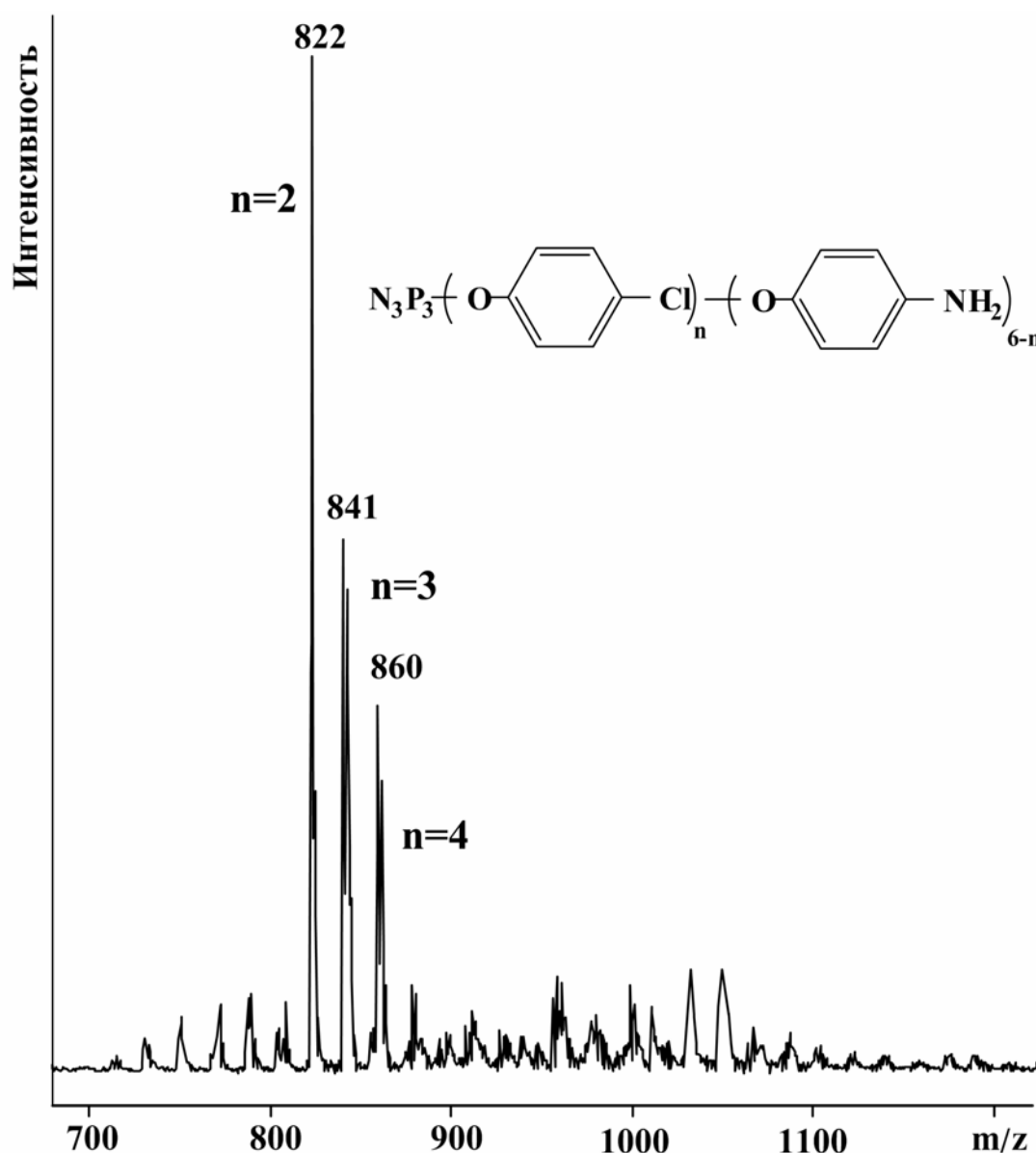


Рисунок 9 – MALDI-TOF масс-спектр соединения VIII

Полученные смешанные циклофосфазены в отличие от АЦФ хотя и содержат 2-4 аминогруппы, но также хорошо отверждают эпоксидные олигомеры. Можно полагать, что наличие в их составе 12-16% хлора или брома делает их более эффективными антипиренами.

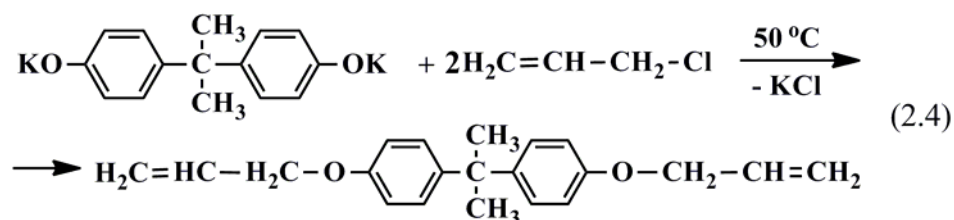
3.2 Получение гексазамещенного гидроксиарилоксициклотрифосфазена

Фосфазены с гидроксильными группами в связанных с атомами фосфора органических радикалах являются важными промежуточными продуктами при получении широкого спектра соединений и материалов с улучшенными характеристиками, в том числе термостойких фенолформальдегидных смол. Основные методы их получения основаны либо на химическом превращении органических радикалов, присоединенных к фосфазеновому скелету, либо на частичном замещении атомов хлора в фосфазеновом цикле монофункциональным радикалом с дальнейшим замещением оставшихся атомов хлора на органический радикал, содержащий две или более гидроксильных групп.

Большинство работ по получению гидроксисодержащих фосфазенов связано с синтезом производных на основе двухатомных фенолов, например гидрохинона или резорцина. Указанные соединения, как описано в литературном обзоре, используют в различных областях, в том числе при модификации полимеров. При этом, как известно [126], наличие изопропилиденового мостика между ароматическими радикалами повышает механические свойства композиций на основе таких полимеров. Поэтому целью данного раздела был синтез гексагидроксисодержащего арилоксициклотрифосфазена на основе ГХФ и дифенолпропана (ДФП). ДФП является бифункциональным соединением, поэтому с целью предотвращения сшивания одну из его гидроксильных групп решено было заместить защитной группой, в качестве которой нами была использована легко вводимая и устойчивая аллильная.

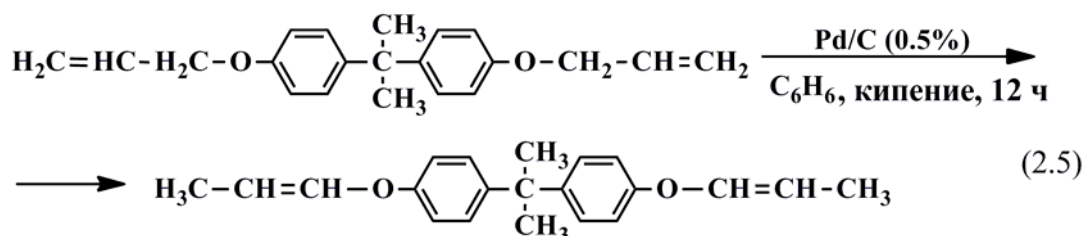
Для определения оптимальных условий синтеза гидроксиарилоксициклотрифосфазена процесс постановки и снятия защиты был изучен на модельном соединении – дифенолпропане.

В результате реакции динатриевой соли с аллилхлоридом был получен диаллиловый эфир дифенолпропана:



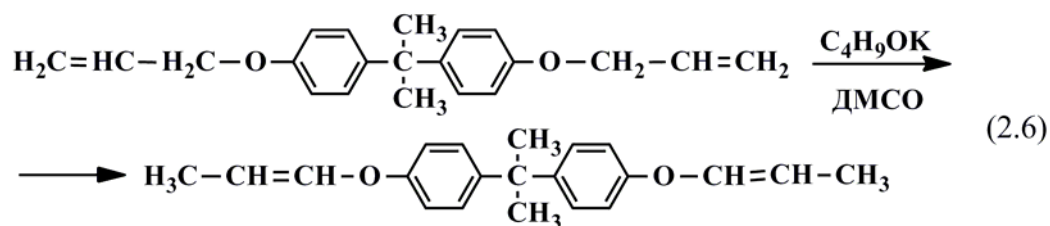
Одним из наиболее эффективных способов удаления защитной аллильной группы является изомеризация проп-2-енил производного до проп-1-енил сильными основаниями или переходными металлами с последующим гидролизом полученного эфира.

Реакцию перегруппировки с использованием палладия на углероде можно представить в следующем виде:



Согласно литературным данным эта реакция должна проходить с хорошими выходами, но при изучении протонного ЯМР спектра продуктов реакции и сопоставлении интегральных интенсивностей сигналов было выявлено, что во время реакции изомеризуются только порядка 7-11% аллильных групп. Попытка изомеризации двойной связи с использованием палладия на углероде в метаноле с одновременным гидролизом проп-1-енил производного в присутствии п-тулоулсульфокислоты не привела к улучшению выхода, так же как и использование в качестве среды 10%-го раствора щелочи в этиловом спирте.

В отличие от палладия на углероде использование такого сильного основания, как трет-бутоксид калия способствует полной изомеризации двойной связи при комнатной температуре уже за 3 часа:



Как видно из рисунка 10 на протонном спектре диаллилового эфираДФП имеются сигналы протонов концевой CH_2 группы диаллилового эфира в области 5,45-5,24 м.д., сигналы протонов CH при двойной связи в области 6,30-5,81 м.д., а так же сигналы протонов CH_2 у атома кислорода в области 4,51-4,41 м.д. После изомеризации аллильной группы до пропеновой в присутствии трет-бутоксидка калия наблюдается полное исчезновение указанных сигналов с одновременным появлением сигнала протонов CH_3 группы при 1,7 м.д., сигнала протонов CH у атома кислорода в области 6,53-6,47 м.д., а также сигнала протонов CH у двойной связи в области 4,92-4,80 м.д.

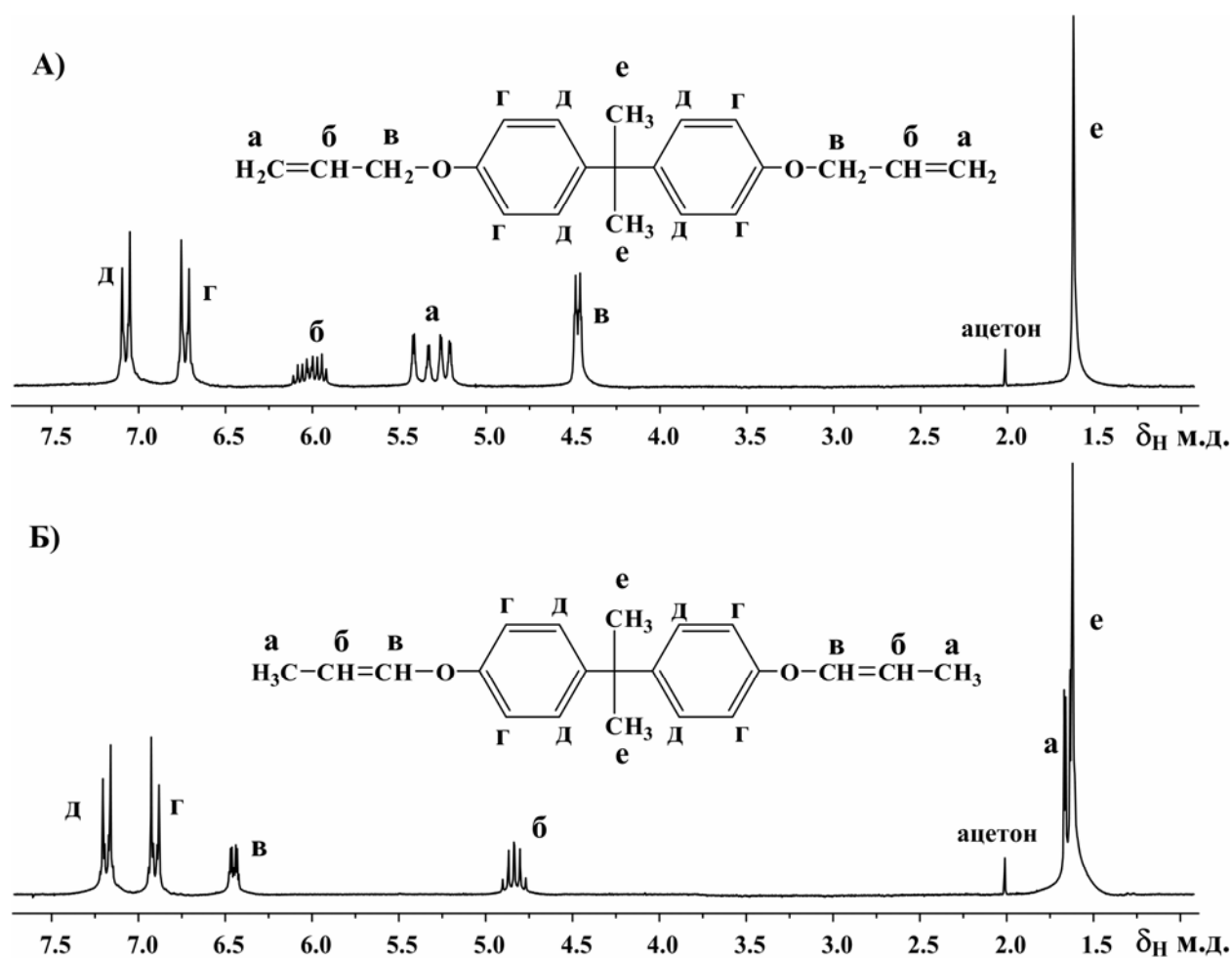
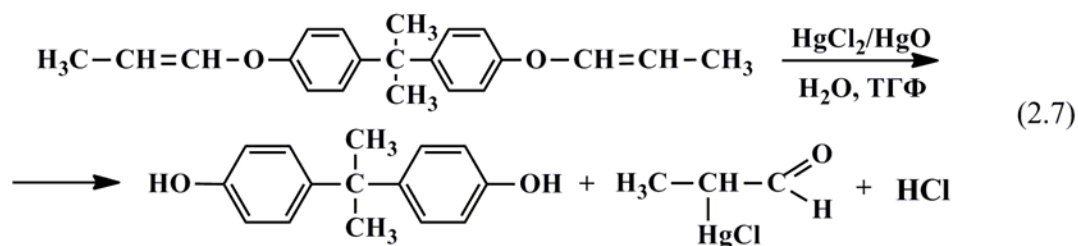


Рисунок 10 – ^1H спектры диаллилового эфира дифенолпропана (А) и его изомеризованного производного (Б)

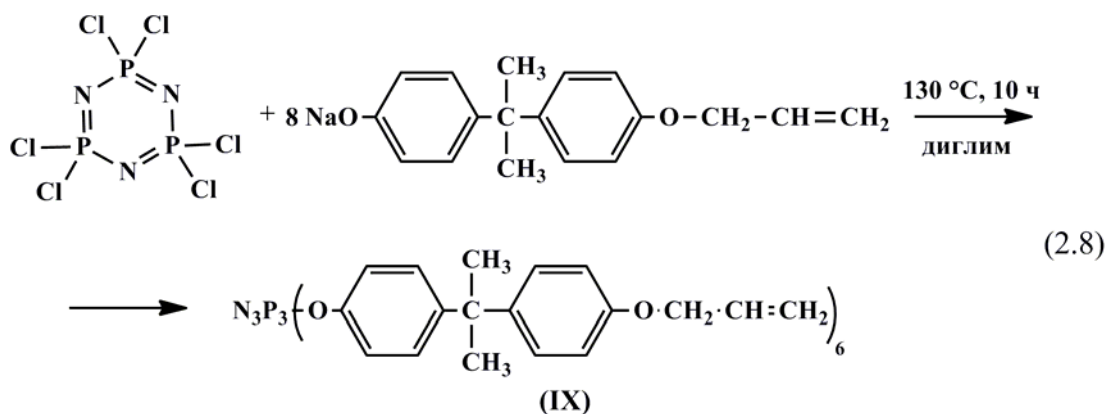
Гидролиз проп-1-енилового эфираДФП проводили четырьмя способами: в присутствии соляной кислоты, в присутствии HgCl_2 и HgO , в присутствии I_2 и

окислительным гидролизом в присутствии $\text{KMnO}_4/\text{OH}^-$. Процесс гидролиза на примере использования хлорида ртути представлен ниже:



Изучение продуктов реакции показало, что все эти способы проявили себя достаточно хорошо. Анализ спектра ДФП, полученного после снятия защитных групп, показал, что происходит исчезновение сигналов изомеризованной аллильной группы в области 4,92-4,80 и 6,53-6,47 м.д. При этом наилучшие выходы были получены при использовании хлорида ртути HgCl_2 и кристаллического йода.

Синтез моноаллилового эфира дифенолпропана проводили при мольном соотношении монофенолят ДФП : аллилхлорид равном 1 : 1. Синтез гексазамещенного производного моноаллилового эфира дифенолпропана и ГХФ был разработан на кафедре ХТП РХТУ им. Д.И. Менделеева [55] и протекает по схеме:



Соотношение ГХФ : фенолят было выбрано как 1 : 8 с целью максимального замещения атомов хлора в ГХФ на радикал моноаллилового эфира ДФП. Анализ ЯМР ^1H и ^{31}P спектров (рисунок 11) показал, что происходит полное замещение всех шести атомов хлора на соответствующий радикал, о чем свидетельствует синглет при 9,64 м.д. на фосфорном ЯМР – спектре. На протонном спектре имеются все сигналы протонов, присущие аллиловому эфиру ДФП.

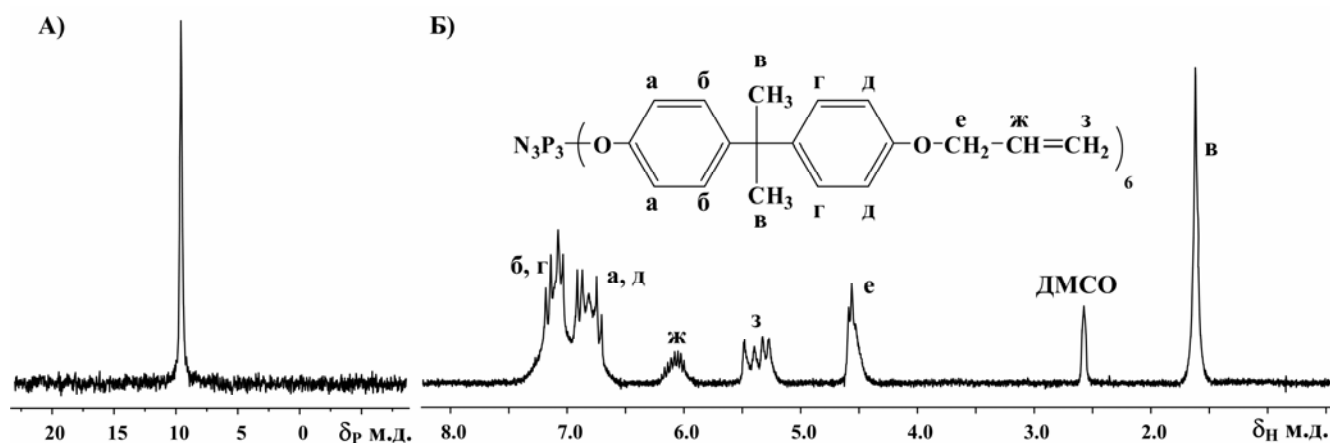


Рисунок 11 – ^{31}P (А) и ^1H (Б) спектры гексазамещенного производного IX

При проведении изомеризации в присутствии трет-бутоксид калия было установлено, что при комнатной температуре полная изомеризация происходит только за 20-25 часов, однако повышение температуры до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ способствует ускорению реакции и процесс проходит уже за 3-5 часов. Синглет на ^{31}P спектре изомеризованного производного X (рисунок 12) свидетельствует о том, что в результате реакции с сильным основанием не происходит каких-либо изменений в фосфазеновом кольце.

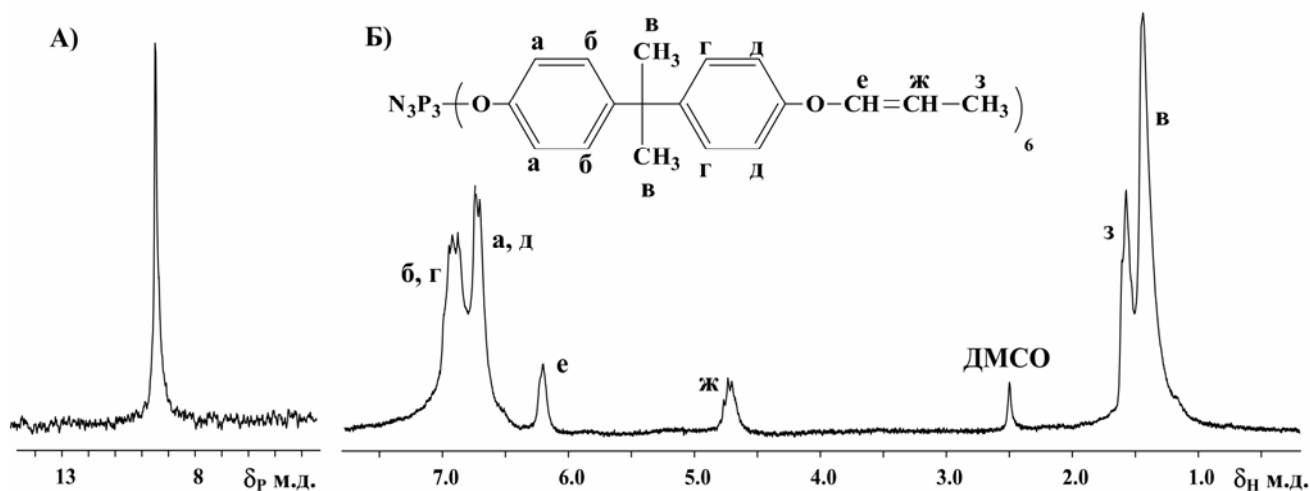
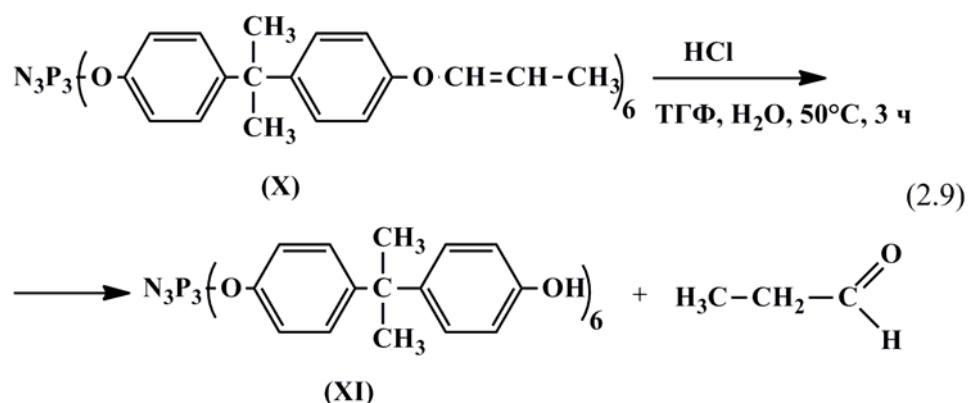


Рисунок 12 – ^{31}P (А) и ^1H (Б) спектры изомеризованного гексазамещенного производного на основе моноаллилового эфира дифенолпропана и гексахлорциклотрифосфазена X

На ЯМР ^1H спектре наблюдается исчезновение сигналов протонов аллильной и появление сигналов протонов изомеризованной группы, а именно сигналы

протонов CH_3 группы при 1,68 м.д., сигналы протонов CH у атома кислорода в области 6,41-6,29 м.д., а также сигналы протонов CH у двойной связи в области 4,94-4,76 м.д. Полученный спектр свидетельствует о том, что в продукте реакции не осталось аллильных групп. На MALDI-TOF масс-спектре присутствует пик только искомого молекулярного иона с m/z 1739 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (расч. 1738).

В присутствии хлорида ртути или йода гидролиз проп-1-енилового эфира **X** проходит довольно быстро, однако анализ ^{31}P ЯМР спектров продукта показал, что процесс сопровождается частичной деструкцией фосфазенового цикла и, следовательно, делает данные методики неприемлемыми. При окислительном гидролизе с перманганатом калия за 24 часа при комнатной температуре удалялись лишь от 1 до 3 защитных групп с молекулы фосфазена. Гидролиз в присутствии соляной кислоты приводил к наилучшим результатам:



За 3 часа при 50 °С удалялись все проп-1-енильные группы и после очистки выход продукта составил 87%. В ^{31}P ЯМР спектре соединения **XI** (рисунок 13А) присутствует единственный синглетный сигнал, что свидетельствует о сохранении фосфазенового цикла в процессе гидролиза.

На основании полученного ^1H ЯМР спектра можно утверждать, что снятие защитной группы протекает полностью. В данном спектре отсутствуют сигналы пропеновой группы, а наблюдаемые сигналы в области 7,21-7,02 и 6,98-6,71 м.д. соответствуют протонам ароматического кольца, сигнал при 1,56 м.д. – CH_3 группам при четвертичном атоме углерода. Содержание фенольных групп в продукте реакции, определенное методом кондуктометрического титрования,

составило 6,75% (теоретическое 6,81%), что свидетельствует о получении производного **XI**.

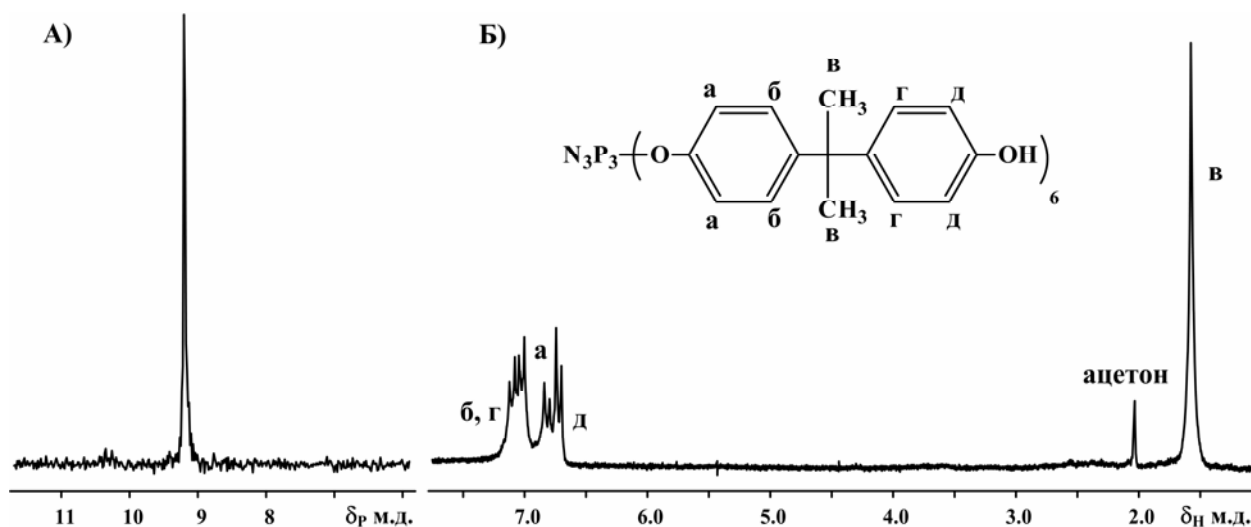


Рисунок 13 – ^{31}P (А) и ^1H спектр (Б) гексазамещенного производного дифенолпропана и циклотрифосфазена **XI**

Данные MALDI-TOF масс-спектрометрии (рисунок 14) так же подтверждают образование индивидуального соединения с шестью свободными гидроксильными группами. Пик на масс-спектре с m/z равной 1500 $[\text{M}+\text{H}]^+$ отвечает молекулярному иону искомого соединения, пик 1522 отвечает молекулярному иону с присоединившимся ионом натрия с матрицы, пики 1290 и 1318 отвечают молекулам, от которых в условиях снятия MALDI-TOF масс-спектра удаляются фрагменты дифенолпропана.

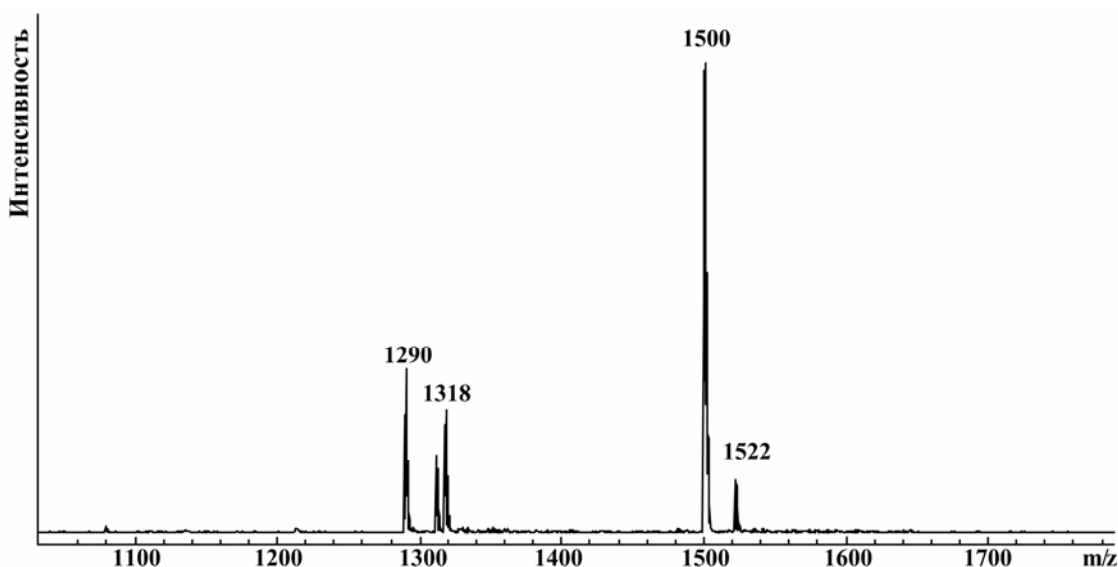


Рисунок 14 – MALDI-TOF масс-спектр производного **XI**

Синтезированное в результате работы новое гексагидроксиарилокси-производное циклотрифосфазена является перспективным для получения различных полимерных гибридных композиций, которые, в отличие от аналогов, за счёт наличия изопропилиденового мостика между ароматическими радикалами, могут обладать улучшенными механическими свойствами.

3.3 Синтез эпоксисодержащих фосфазеновых олигомеров эпоксидированием ненасыщенных связей

Фосфазены с эпоксидными группами представляют интерес для получения высокотехнологичных негорючих и термостойких полимерных композитов. Одним из распространенных на сегодня методов синтеза эпоксидных соединений является метод эпоксидирования двойных связей. Для получения эпоксисодержащих фосфазенов данным методом часто используют заместители с двойными связями, например эвгенол [73]. Образующиеся при этом эпоксидные группы не столь реакционноспособны, как глицидиловые эфиры, поэтому во многих работах используют гидроксисодержащие фосфазены на основе бисфенолов, из которых реакцией с аллилбромидом синтезируют производные, содержащие аллильную связь, при эпоксидировании которой можно получить глицидиловый эфир. Однако такой синтез из-за многоступенчатости процесса является неэффективным. Существенным упрощением данного метода является использование производного ГХФ и моноаллилового эфира дифенолпропана **IX**, однако эпоксидированием данного соединения м-хлорнадбензойной кислотой (м-ХНБК) в течение 72 часов в нормальных для этой реакции условиях (комнатная температура и двукратный избыток эпоксилирующего агента по отношению к двойной связи) удастся добиться только 60%-ной конверсии аллильных групп [55]. Поэтому в настоящей работе было решено определить оптимальные условия эпоксидирования аллильных двойных связей, с целью дальнейшего получения эпоксисодержащего фосфазена на основе производного **IX** с максимально возможным количеством эпоксидных групп.

Для определения оптимальных условий эпоксидирования были опробованы различные методики на модельном соединении – диаллиловом эфире дифенолпропана.

На основе проведенного анализа научной периодики были использованы методы эпоксидирования м-хлорнадбензойной кислотой, мононадфталевой кислотой (НФК), надуксусной кислотой, а также надмуравьиной кислотой, полученной “*in situ*”.

Изучение влияния избытка эпоксидирующего агента (ЭА) по отношению к одной двойной связи проводили в среде хлороформа при 40 °С в течение 6 часов. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние соотношения ЭА : С=С на эпоксидное число продуктов эпоксидирования диаллилового эфира дифенолпропана, T=40 °С, время реакции 6 часов.

Соотношение ЭА : С=С	Эпоксидное число при использовании различных ЭА, %*			
	Надмуравьиная кислота	НФК	м-ХНБК	Надуксусная кислота
1,1 : 1,0	1,2	6,3	8,2	6,1
2,0 : 1,0	3,2	6,5	11,9	7,0
3,0 : 1,0	5,4	9,1	13,9	11,0

* Расчетное значение ЭЧ для диаллилового эфира 28,2%.

Как и следовало ожидать, с увеличением мольного соотношения ЭА : двойная связь конверсия реакций возрастает. Реакционная способность падает в ряду м-ХНБК > надуксусная кислота > НФК > надмуравьиная кислота. Наилучшие результаты показала м-ХНБК при её трехкратном мольном избытке на 1 моль двойной связи. Однако общая конверсия диаллильного производного не превышала 60%.

Исследование влияния продолжительности реакции эпоксидирования на конверсию, проводимой в среде хлороформа (таблица 3) показало, что для всех

надкислот характерно плавное увеличение конверсии с ростом продолжительности реакции. Наилучшие результаты показала м-ХНБК, в присутствии которой за 18 часов конверсия эпоксидных групп увеличилась до 87%. В случае муравьиной кислоты, получаемой *in situ*, продолжительность реакции почти не влияет на конверсию. Скорее всего, это связано с быстрым разложением перекиси водорода в условиях реакции.

Таблица 3 – Влияние времени реакции на эпоксидное число продуктов эпоксидирования диаллилового эфира дифенолпропана, T=40 °C, соотношение ЭА: С=С равно 1: 2

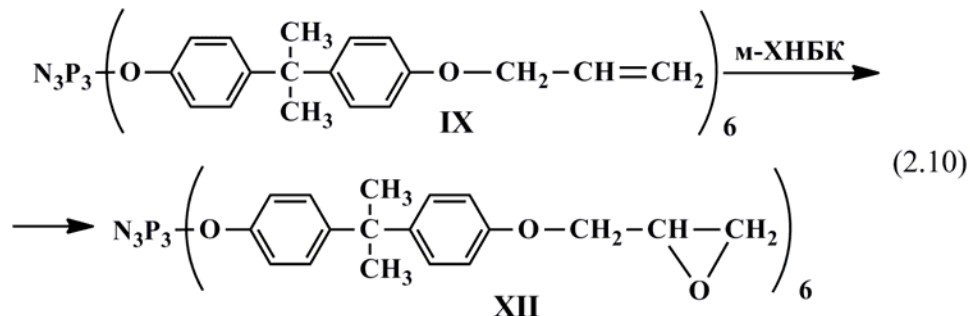
Время реакции, ч	Эпоксидное число при использовании различных ЭА, %			
	Надмуравьиная кислота	НФК	м-ХНБК	Надуксусная кислота
6	3,2	6,5	11,9	7,0
12	3,5	13,9	15,2	7,6
18	4	14,0	24,6	11,7

Повышение температуры реакции (таблица 4) приводит к увеличению конверсии, так как при этом возрастает скорость реакции. Однако, увеличение температуры на 10°C в случае эпоксидирования надмуравьиной и надуксусной кислотами ведёт к большему изменению эпоксидного числа, чем при эпоксидировании м-ХНБК. Так при увеличении температуры с 40 °C до 50 °C эпоксидное число увеличилось в 4 и 2 раза при использовании надмуравьиной и надуксусной кислот, соответственно, а общая конверсия достигла 60%. Учитывая получение надмуравьиной кислоты *in situ*, можно предположить, что происходит более интенсивное образование надкислоты, из-за чего большее количество перекиси водорода расходуется на целевую реакцию.

Таблица 4 – Влияние температуры реакции на эпоксидное число продуктов эпоксидирования диаллилового эфира дифенолпропана, время реакции 6 часов, соотношение ЭА: С=С равно 1: 2

Температура реакции, °С	Эпоксидное число при использовании различных ЭА, %			
	Надмуравьиная кислота	НФК	м-ХНБК	Надуксусная кислота
30	2,2	3,6	10,4	3,7
40	3,2	6,5	11,9	7,0
50	13,8	5,8	13,9	13,8

Таким образом, наилучшие данные по эпоксидированию аллилового эфира дифенолпропана достигается при использовании м-ХНБК, а также надуксусной и надмуравьиной кислот при повышенных температурах. Поэтому эпоксидирование производного фосфазена и моноаллилового эфира проводили с использованием м-ХНБК при 50 °С в течение 20 часов по следующей схеме:



Побочных реакций с фосфазеновым циклом в ходе реакции не обнаружено, о чем свидетельствует синглет на ^{31}P ЯМР спектре (рисунок 15А). Из протонного ЯМР спектра видно, что эпоксидирование проходит не полностью, так как на спектре (рисунок 15Б) помимо сигналов оксианового кольца присутствуют сигналы оставшихся аллильных групп, а согласно интегральным интенсивностям протонов CH_2 конечных групп, в среднем в одной молекуле фосфазена проэпоксидировано пять из шести аллильных групп. Эпоксидное число составило 13,1% при расчетном 15,7%, что также свидетельствует о неполном прохождении эпоксидирования.

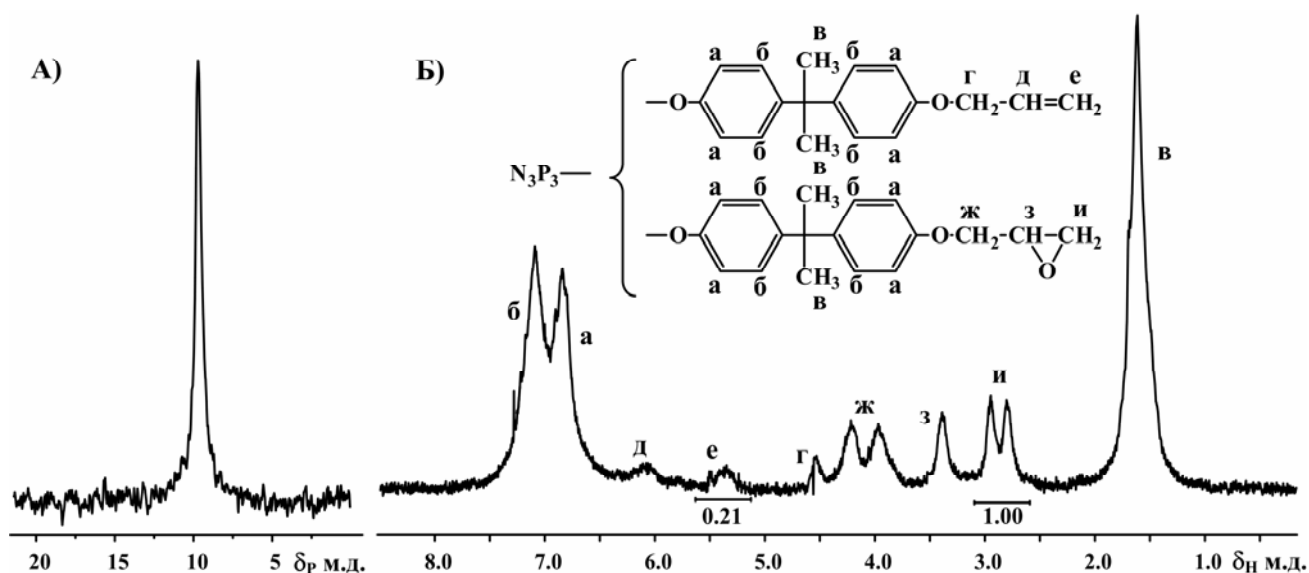
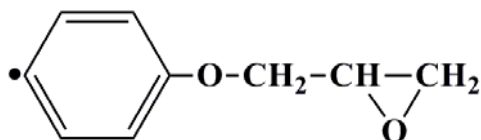


Рисунок 15 – ^{31}P (А) и ^1H (Б) ЯМР спектры эпоксисодержащего производного **XII**

На MALDI-TOF масс-спектре (рисунок 16) эпоксисодержащего производного **XII** присутствуют пики молекулярных ионов с шестью, пятью и четырьмя эпоксидными группами (m/z 1834, 1818 и 1802 $[\text{M}+\text{H}]^+$ соответственно), при этом интенсивность указанных пиков уменьшается в этом же ряду. Эти данные так же косвенно подтверждают, что среднее количество эпоксидных групп на молекулу фосфазена равно 5. Помимо сигналов молекулярных ионов на масс-спектре присутствуют пики соединений (m/z 1670, 1686, 1966 и 1982 $[\text{M}+\text{H}]^+$) с удаленными от одних молекул и присоединившимся к другим в условиях MALDI-TOF-анализа фрагментами следующего строения:



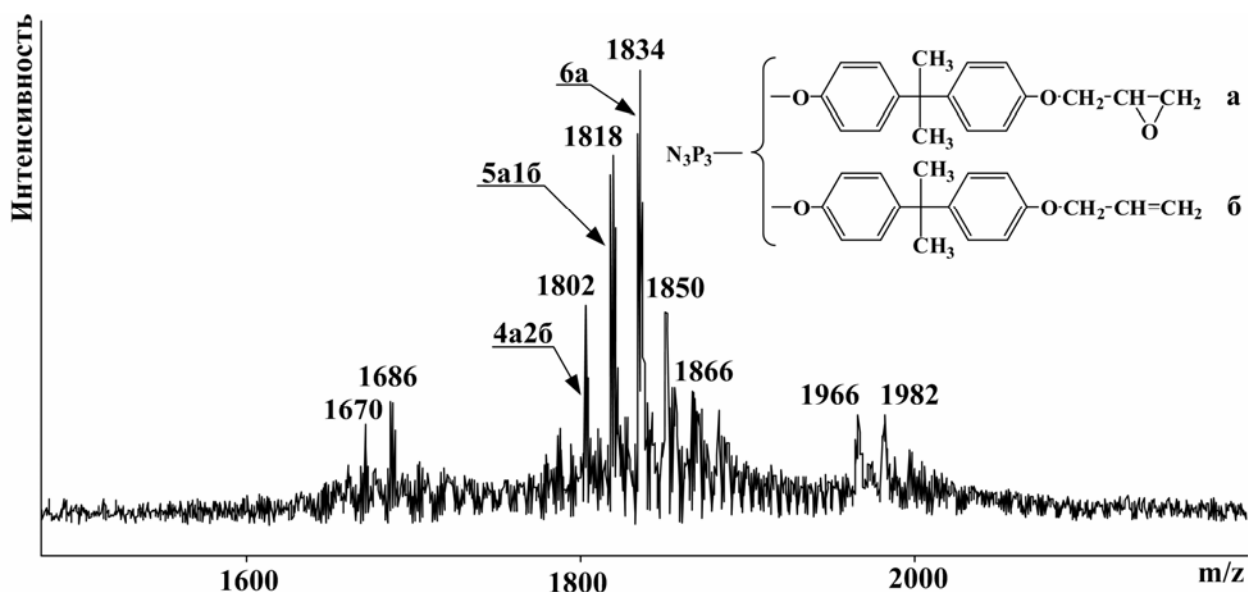


Рисунок 16 – MALDI-TOF масс-спектр эпоксисодержащего производного XII

Таким образом, был получен эпоксисодержащий фосфазен, содержащий большое количество глицидиловых эпоксидных групп в одной молекуле. При отверждении совместно с промышленными эпоксидными смолами такой фосфазен может активно химически связываться с матрицей композиции, образуя негорючие материалы с повышенной термостойкостью.

3.4 Гидрокси- и эпоксисодержащие арилоксициклофосфазены с регулируемым количеством функциональных групп

Ввиду высокой стоимости надкислот и сложности технологического процесса метод эпексидирования ими фосфазенов, содержащих ненасыщенные функциональные группы, в больших объемах на сегодня представляется труднореализуемым, также, как и метод получения гидроксисодержащих фосфазенов с помощью защитных групп. Поэтому нами были исследованы альтернативные методы получения подобных олигомеров.

Для получения циклофосфазенов с регулируемым количеством гидроксильных или эпоксидных групп часть атомов хлора в ГХФ замещали на монофункциональные радикалы, в качестве которых были выбраны фенол, хлорфенол и бромфенол. При использовании в качестве заместителя фенола можно получить более безопасную с экологической точки зрения добавку, а

[illegible]

Олигомеры, содержащие в ароматических радикалах гидроксильные группы, синтезировали последовательным замещением атомов хлора в ГХФ сначала на остатки фенолов, затем на гидроксиарилокси-радикалы. Такой подход позволяет

понижить функциональность ГХФ и вероятность образования разветвленных или трехмерных структур при дальнейшей поликонденсации с ДФП.

Установление оптимальных условий реакции проводили на примере хлорфенола. Гидроксисодержащие фосфазены получали фенолятным методом. На первой стадии использовали молярное соотношение фенолят хлорфенола : ГХФ = 4:1, 3:1 и 2:1 с целью образования тетра-, три- и дизамещенного производных соответственно, после чего в реакционную смесь вводили избыток монофенолята дифенолпропана и вели процесс до достижения полного замещения атомов хлора в ГХФ, о чём свидетельствовало наличие синглетного сигнала на ^{31}P ЯМР спектре полученного продукта (рисунок 17А). На протонном спектре присутствуют сигналы всех протонов данных олигомеров. Согласно интегральным интенсивностям атомов протонов CH_3 группы и протонов ароматических колец в среднем на молекулу фосфазена приходится три радикала ДФП ($n=3$).

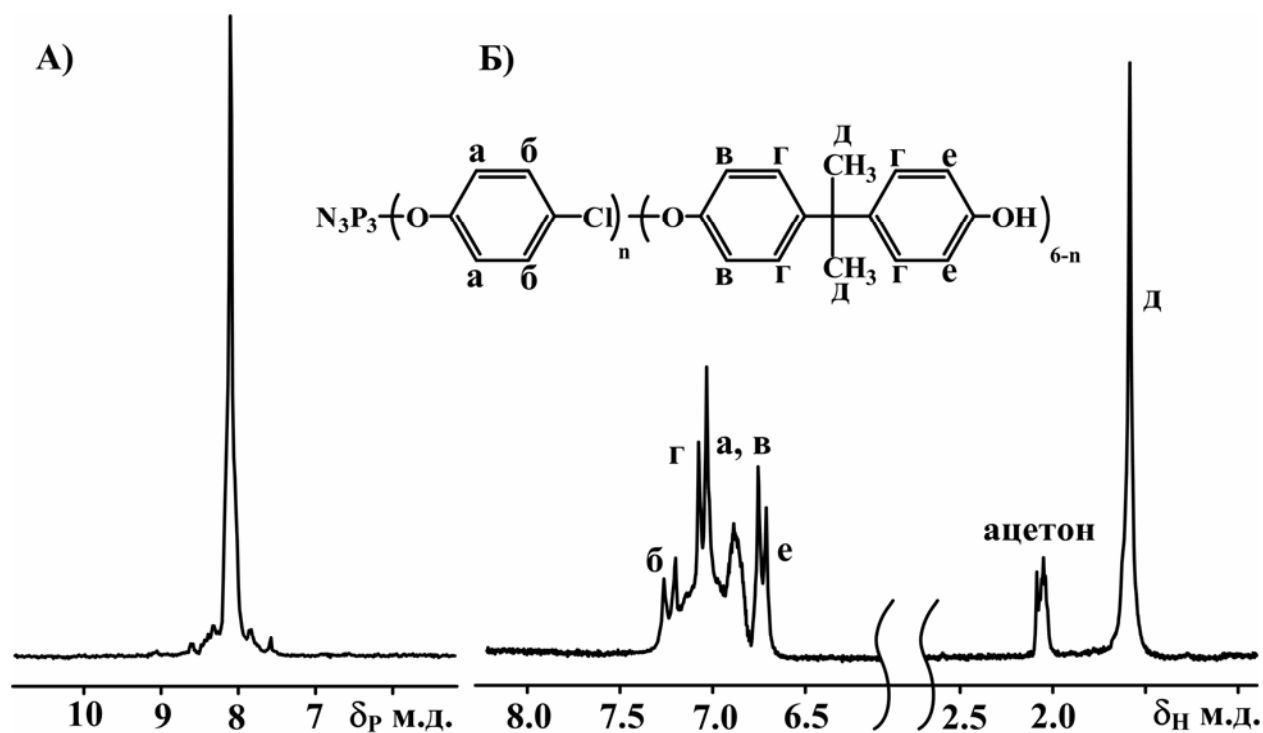


Рисунок 17 – ^{31}P (А) и ^1H (Б) спектры олигомеров XIIIa, синтезированных при $x=3$

На MALDI-TOF масс-спектре олигомеров **XIIIa**, полученного с мольным соотношением хлорфенол : ГХФ $x = 4$ (рисунок 18А), основной сигнал соответствует молекулярному иону с четырьмя хлорфенольными и двумя бисфенольными радикалами ($n=4$, m/z 1100 $[M+H]^+$). Однако в спектре наблюдаются сигналы продуктов с тремя хлорфенольными и тремя бисфенольными ($n=3$, m/z 1198 $[M+H]^+$) и с двумя хлорфенольными и четырьмя бисфенольными радикалами ($n=2$, m/z 1000 $[M+H]^+$).

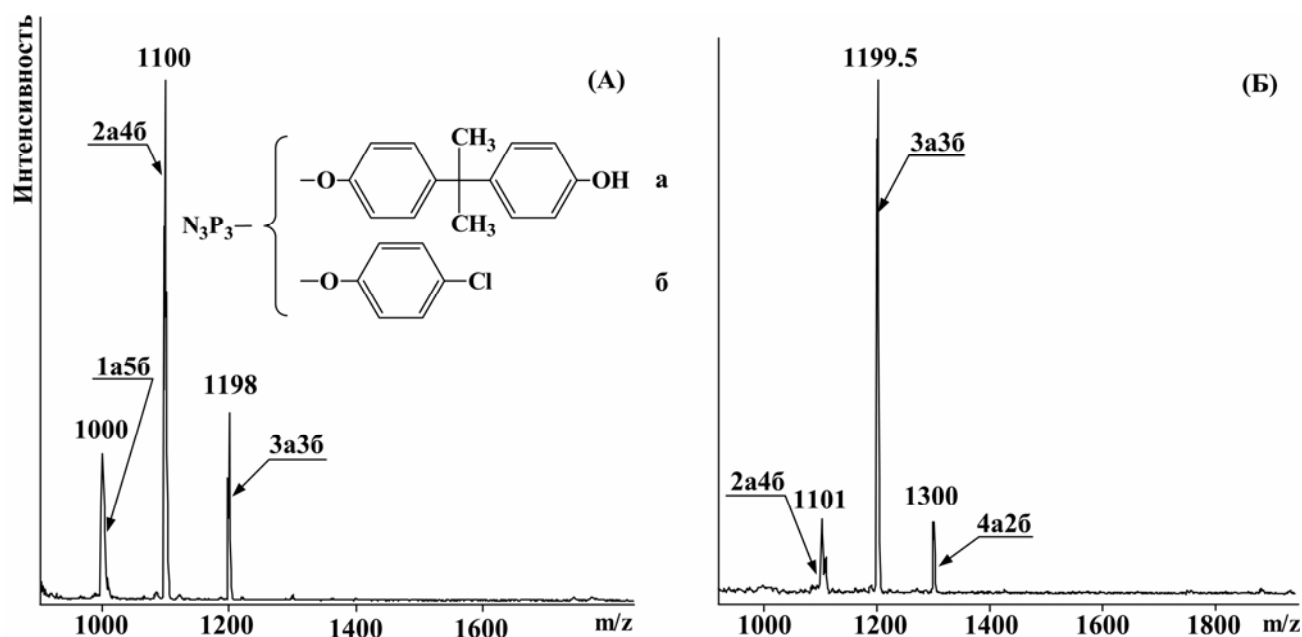


Рисунок 18 – MALDI-TOF масс-спектры олигомеров **XIIIa**, синтезированных при $x = 4$ (А) и 3 (Б)

Образование такой смеси соединений с преобладанием целевого продукта связано с тем, что реакция замещения первых четырех атомов хлора в ГХФ проходит легко, а при замещении пятого и шестого атомов хлора в большей степени проявляются стерические и термодинамические затруднения, преодолеваемые повышением температуры. При проведении реакции при $x = 3$ (рисунок 18Б) и 2 (рисунок 19) такая тенденция сохраняется и на MALDI-TOF масс-спектрах также проявляются соединения с разным количеством присоединившихся хлорфенольных радикалов.

При этом на MALDI-TOF масс-спектре олигомера **XIIIa** (рисунок 19), полученного при $x = 2$ наряду с сигналами соединений с одним, двумя, тремя и четырьмя остатками хлорфенолов можно выделить небольшой сигнал молекулярного иона фосфазена с шестью присоединенными радикалами дифенолпропана (олигомер **XIIIa** с $n = 0$) и сигналы, отвечающие фосфазенам с двумя фосфазеновыми циклами, соединенными через дифенолпропальный мостик (m/z 2169, 2269 и 2369 $[M+H]^+$). Образование бициклофосфазеновых соединений связано с наличием в исходной смеси не только монофенолятов дифенолпропана, но и его дифенолятов, образующихся за счет обменных реакций, и сохранением высокой функциональности фосфазена.

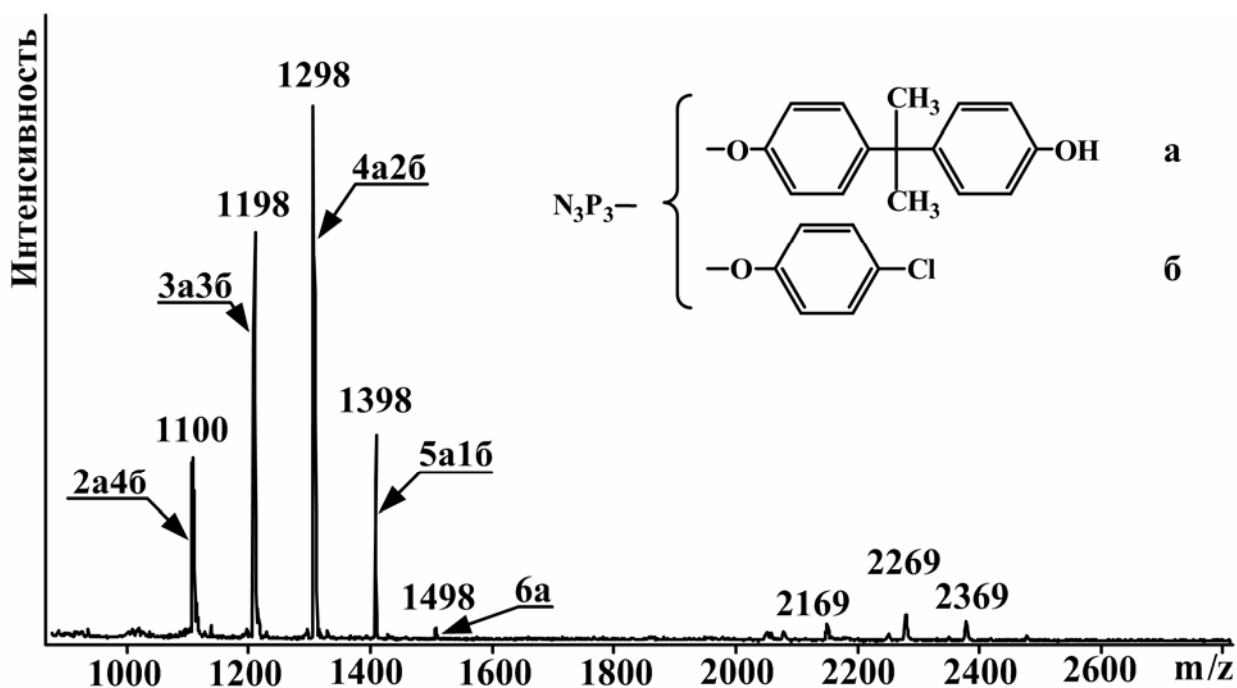
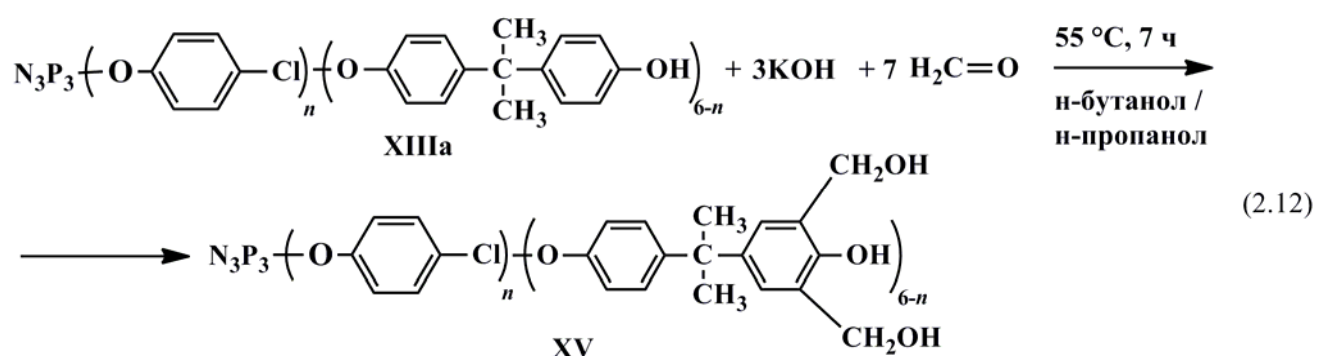


Рисунок 19 – MALDI-TOF масс-спектр олигомера **XIIIa**, синтезированного при соотношении ГХФ : п-хлорфенол = 1 : 2

Учитывая, что особое внимание среди различных отвердителей фенолформальдегидных смол (уротропин, параформ, 2,6-ди(оксиметил)-п-крезол и др.) уделяют метилольным производным различных фенолов, в частности п-крезолу и дифенолпропану, благодаря тому, что при их использовании отвержденные новолачные фенолформальдегидные смолы (ФФС) обладают более

высокими физико-механическими характеристиками, и при отверждении они не выделяют низкомолекулярные вещества, такие как аммиак или алкиламин, было решено получить из олигомеров **XIIIa** фосфазенсодержащие метилольные производные, которые могут выступать в качестве эффективных отвердителей и модификаторов ФФС. Для разработки способа получения метилольных производных за основу была взята методика Ульманна [127] для получения метилольных производных крезола, где проводили его реакцию с формалином в щелочных условиях. Реакция формалина с олигомерами **XIIIa** протекает по схеме:



Учитывая плохую растворимость олигомера **XIIIa** в щелочной воде и этиловом спирте, были опробованы другие полярные растворители. Наилучшие результаты получены при использовании в качестве растворителей н-бутанола и н-пропанола: на ^1H ЯМР спектре синтезированного в их среде олигомера **XV** (рисунок 20Б), по сравнению со спектрами олигомеров **XIIIa**, появляются сигналы метилольных групп при 4,5 м.д. и изменяется структура сигналов в ароматическом кольце за счет исчезновения части протонов и электроотрицательного влияния метилольных групп. При сравнении интегральных интенсивностей протонов метилольных групп и групп CH_3 у радикалаДФП было установлено, что при переходе от н-пропанола к н-бутанолу происходит уменьшение количества присоединенных метилольных групп. Так, при проведении реакции в н-пропанолe, за 7 часов к олигомеру **XIIIa** присоединяется в среднем 5,5 метилольных групп из 6 возможных, а при проведении реакции в н-бутанолe – 3,25 группы.

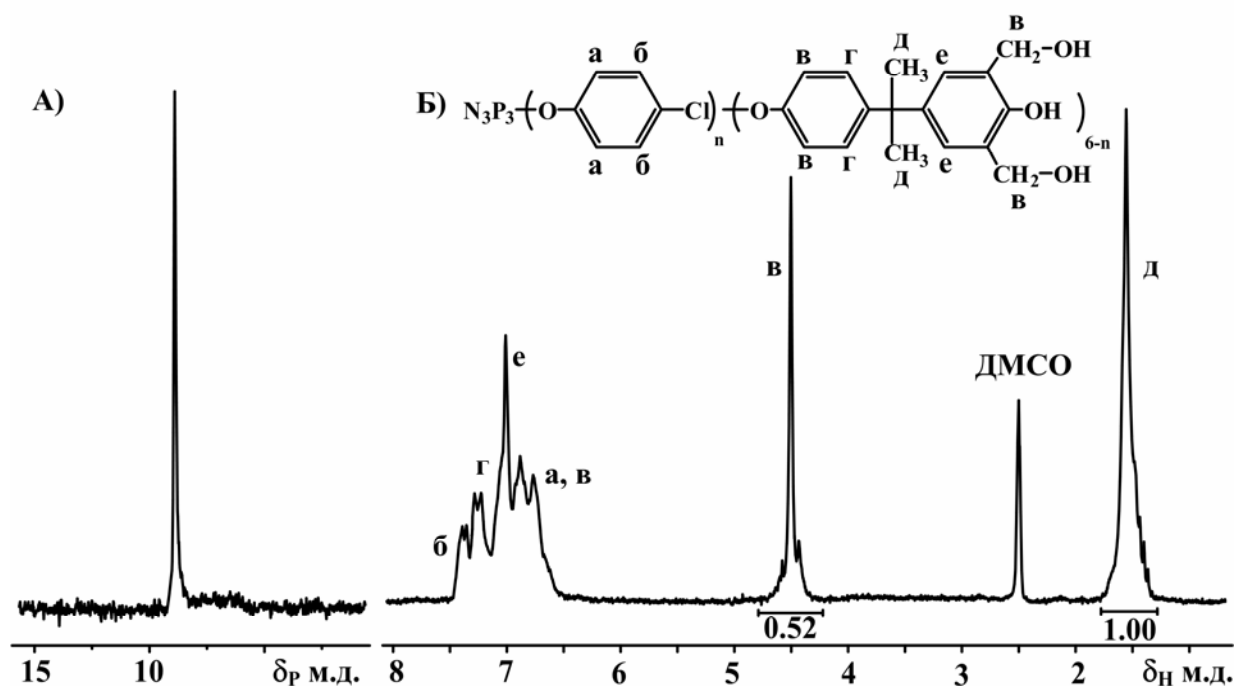


Рисунок 20 – ^{31}P (А) и ^1H (Б) спектры олигомеров XV

Подтверждение состава полученного олигомера с помощью MALDI-TOF масс-спектрометрии (рисунок 21) затруднено, так как при проведении эксперимента вещество подвергается фрагментации. Возможно, это связано с наличием в олигомере XV очень большого количества полярных гидроксильных групп, повышающих адгезию к используемым матрицам. Тем не менее на масс-спектре удастся выделить молекулярный ион искомого вещества с присоединившимся из матрицы ионом K^+ (m/z 1417 $[\text{M}+\text{K}]^+$). Помимо этого на масс-спектре присутствуют пики соединений с n равным 4 (m/z 1258 $[\text{M}+\text{K}]^+$) и 2 (m/z 1576 $[\text{M}+\text{K}]^+$). Все эти пики соответствуют соединением с максимально возможным количеством метилольных групп. Пики ионов с m/z равными 1293, 1162 и 1035 отвечают фрагментам основного вещества с частично удаленными радикалами хлорфенола.

Возможность олигомеров XIII реагировать с новолачной ФФС «СФ-010» под действием уротропина, а также возможность полученных метилольных производных циклического фосфазена XV отверждать новолачную смолу, проверена экстракцией низкомолекулярных веществ из отвержденных смол ацетоном на аппарате Сокслета в течение 4 часов. Данные представлены в

таблице 5. Количество отвердителя подбирали таким образом, чтобы получить примерно одинаковую степень сшивки конечного продукта.

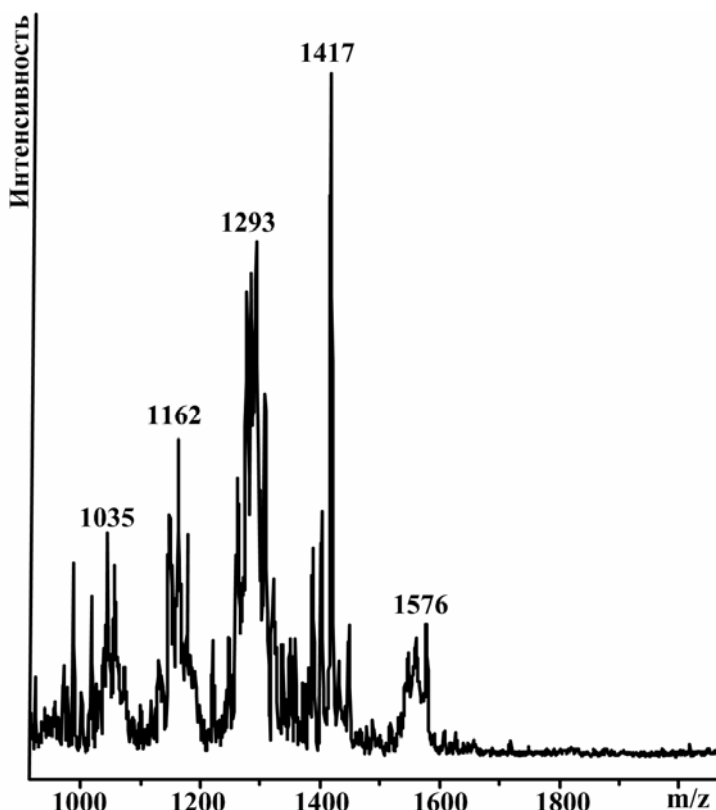


Рисунок 21 – MALDI-TOF масс-спектр олигомера XV

Как видно из таблицы, среднее количество экстрагируемых низкомолекулярных веществ составляет 2,5%, а максимальное количество экстрагируемых веществ не превышает 3,0%. Это свидетельствует о том, что гидроксисодержащий фосфазен (олигомер **XIIIa**) способен отверждаться совместно с новолачными ФФС, а также то, что фосфазеновые метилольные производные с различным содержанием метилольных групп способны отверждать смолы данного типа.

По данным ТГА при скорости нагрева 20 град/мин в токе аргона (рисунок 22) видно, что при введении олигомера **XIIIa** в ФФС термостойкость последней увеличивается. Так потеря веса 30% у стандартной ФФС наблюдается при ~525 °С, а у модифицированной при ~580 °С.

Таблица 5 – Время отверждения и количество экстрагируемых веществ образцов на основе новолачной ФФС «СФ-010»

№	Отвердитель и добавки (% от массы смолы)	Время отверждения при 180 °С, мин	Количество экстрагируемых веществ, %
1	10% уротропина	7	2,3
2	10% уротропина и 15% олигомера XIIIa	7	2,2
3	175% олигомера XVa , содержащего 3,25 групп CH ₂ OH	10	3,0
4	106% олигомера XVa , содержащего 5,5 групп CH ₂ OH	10	2,5

Эти данные согласуются с литературными [51] о повышении термостойкости ФФС с помощью гидроксисодержащих фосфазенов и подтверждают возможность использования олигомеров **XIII** и **XV** для улучшения термостойких свойств различных ФФС. Помимо этого существует возможность реакцией полученных олигомеров **XV** с эпихлоргидрином получить гибридный органо-неорганический аналог эпоксиноволаков.

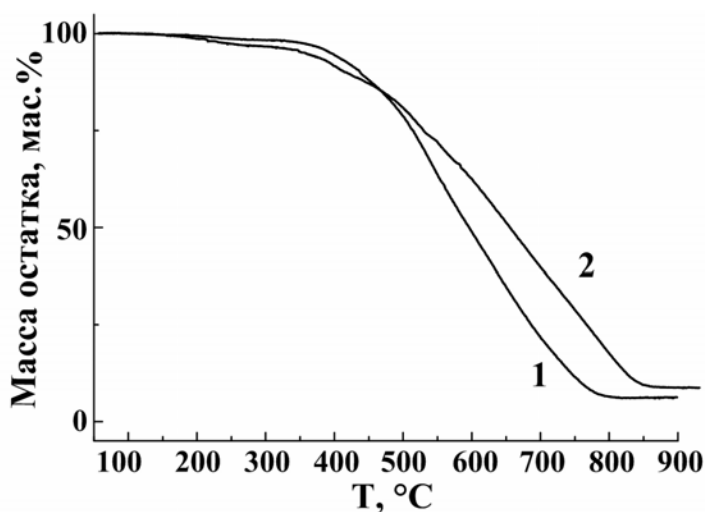


Рисунок 22 – Кривые ТГА отвержденной смолы «СФ-010» (1) и её смеси с 15 масс. % олигомера **XIIIa** (2)

Синтез эпоксидных производных типа **XIV** (схема 2.11) осуществляли обработкой соединений **XIII** избытком эпихлоргидрина (ЭХГ) в смеси спирта и ТГФ в условиях щелочного катализа, поскольку лишь таким образом удастся добиться гомогенности реакционной смеси.

Анализ ^{31}P и ^1H ЯМР спектров эпоксисодержащего олигомера (рисунок 23) показал, что в результате реакции не происходит побочных реакций, затрагивающих фосфазеновый цикл и на протонном спектре появляются сигналы протонов эпоксидных групп в областях 4,4–3,6, 3,0–2,8 и 2,6–2,1 м.д.

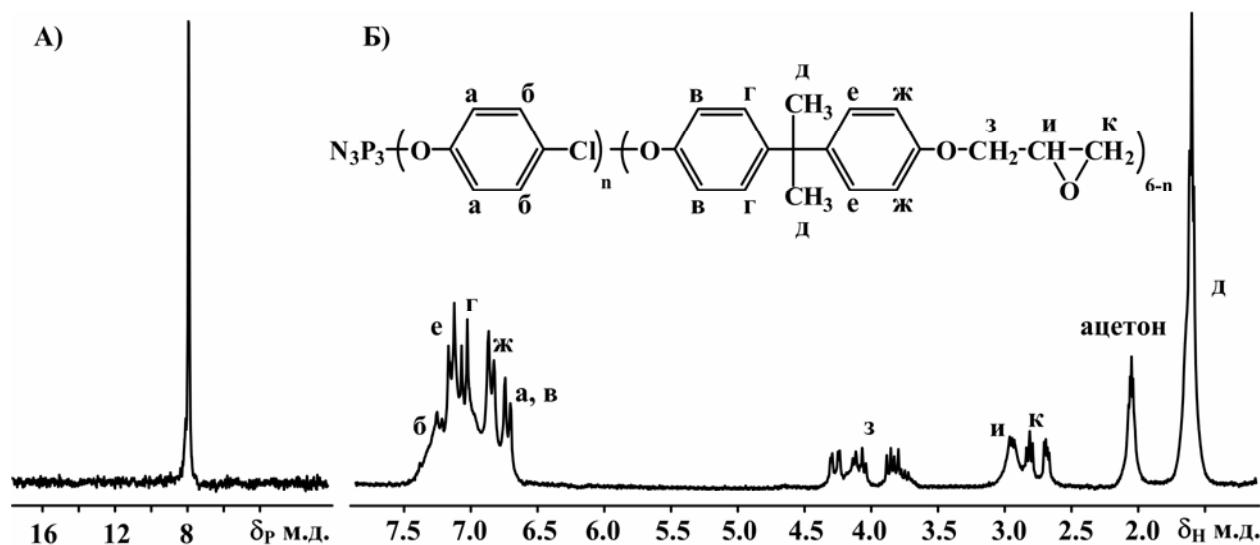


Рисунок 23 – Спектры ^{31}P (А) и ^1H (Б) эпоксисодержащего олигомера **XIVa**

Из MALDI-TOF масс-спектров олигомеров **XIVa** (рисунок 24) видно, что в продуктах реакции присутствуют как соединения с полностью присоединившимися фрагментами эпихлоргидрина, так и содержащие незамещенные гидроксильные группы.

Присоединение эпихлоргидрина не по всем ОН-группам обуславливает пониженные значения эпоксидных чисел олигомеров. Эпоксидные числа, определенные меркуриметрическим методом, для олигомеров **XIVa** при $x=4$ составили 5,4–5,8%, при $x=3$ – 7,0–7,4% и при $x=2$ – 7,6–8,2% (расчетные – 7,10, 9,44 и 11,30% соответственно). При этом олигомеры **XIVa** содержат 5–11% галогена и 6–7% фосфора, что априори определяет их пониженную горючесть.

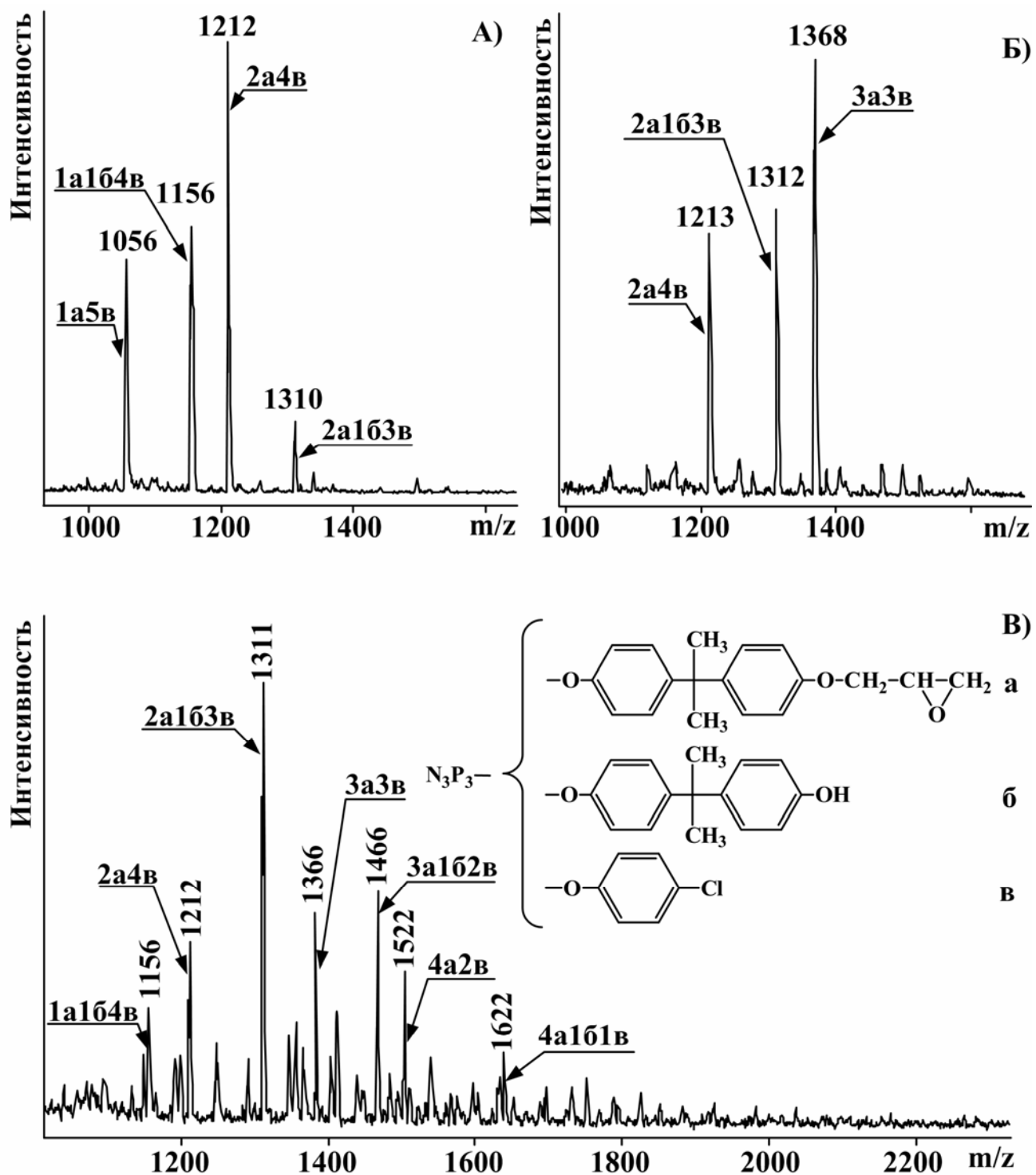


Рисунок 24 – MALDI-TOF масс-спектры эпоксисодержащих олигомеров XIVa, синтезированных при $x = 4$ (А), 3 (Б) и 2 (В)

Из приведенных данных следует, что для получения эпоксисодержащих фосфазенов при проведении реакции замещения атомов хлора в ГХФ соотношение монофенол: ГХФ = 3 является наиболее предпочтительным, так как

при присоединении большого количества монофункционального радикала образуется довольно большое количество соединений с одной эпоксидной группой, что может негативно сказаться на возможности их сшивания при отверждении в присутствии эпоксидной смолы и повлиять на механические свойства полимерных композиционных материалов. При использовании меньших количеств хлорфенолята образуется смесь разнообразных соединений, в числе которых присутствуют молекулы с двумя фосфазеновыми циклами, соединенными дифенолпропальным мостиком, которые, из-за своей большой молекулярной массы, сильно повышают вязкость смол и хуже с ними совмещаются. Поэтому при замене хлорфенола на бромфенол и фенол, а так жеДФП на дихлордифенлпропан, было решено использовать именно соотношение $x=3$. ^{31}P и ^1H ЯМР спектры и MALDI-TOF масс-спектры данных соединений показывают картину, схожую с полученной при использовании хлорфенола. Эпоксидные числа составили для олигомера **XIVб** 6,6-6,8% (расчетная 8,6%), **XIVс** 7,4-7,9 (10,2%), и для **XIVе** 4,6-5,0% (8,2%).

Все отвержденные этилендиамином олигомеры **XIV** не поддерживают горение при горизонтальном и вертикальном способах закрепления образцов, не образуют горящих капель, поджигающих гигроскопичную хирургическую вату, и относятся к высшей категории стойкости к горению ПВ-0 по ГОСТ 28157-89, т.е. являются негорючими. Олигомеры совместимы с промышленной эпоксидной смолой ЭД-20, а их смеси отверждаются этилендиамином с образованием 95-97% гель-фракции. В таблице 6 сопоставлено влияние различных количеств добавок олигомеров **XIV** к смоле ЭД-20 на показания огнестойкости отвержденных композиций.

Таблица 6 – Огнестойкость отвержденных композиций на основе смолы ЭД-20 с добавками эпоксифосфазеновых олигомеров **XIV** по ГОСТ 28157-89. Отвердитель этилендиамин, время отверждения 24 часа, 95% гель-фракции.

Содержание модификатора в композиции, мас.%	Время горения горизонтально закрепленного образца, с (метод А)	Время горения вертикально закрепленного образца после первого / второго приложения пламени, сек (метод Б)	Наличие горящих капель, поджигающих вату (метод Б)
<i>Без добавок</i>			
0	110	Сгорает полностью	Да
<i>Добавка XIVa, x=4</i>			
5	66	Сгорает полностью	Да
15	49	То же	Нет
50	21	27 / 65	Нет
<i>Добавка XIVa, x=3</i>			
5	70	Сгорает полностью	Да
15	55	То же	Нет
50	26	29 / 67	Нет
75	3	4 / 1	Нет
<i>Добавка XIVa, x=2</i>			
5	73	Сгорает полностью	Да
15	57	То же	Нет
50	28	34 / 72	Нет
<i>Добавка XIVб, x=3</i>			
5	63	Сгорает полностью	Да
15	46	То же	Нет
50	16	21 / 55	Нет
75	2	3 / 1	Нет

Продолжение таблицы 6.

<i>Добавка XIVc, x=3</i>			
5	67	Сгорает полностью	Да
15	49	То же	Нет
50	21	То же	Нет
75	1	1/2	Нет
<i>Добавка XIYe, x=3</i>			
5	47	Сгорает полностью	Да
15	32	То же	Нет
50	4	6 / 40	Нет
75	0	0 / 0	Нет

Как видно из таблицы 6 введение 5-15 мас.% эпоксифосфазенов к промышленному олигомеру ЭД-20 существенно замедляет скорость горения горизонтально закрепленных образцов. При этом времена горения образцов уменьшаются при увеличении количеств атомов галогена в модификаторе, однако безгалогенный модификатор **XIVc**, за счет увеличения массового содержания атомов фосфора и азота, показывает результаты подобные хлорсодержащим олигомером **XIVa**. Вместе с тем, при содержании 15 мас.% добавок **XIV** перестают образовываться горящие капли при вертикальном методе испытания на стойкость к горению. При увеличении количества модификатора до 50 мас.% приводит к уменьшению времени горения на 82-116 с. соответственно, при этом горизонтально закрепленные образцы, содержащие олигомеры **XIVa**, **б** и **е**, при двукратном приложении пламени перестают сгорать полностью. При добавлении 75% эпоксисодержащих фосфазенов отвержденные композиции также, как и чистые фосфазеновые олигомеры, относятся к высшей категории стойкости к горению ПБ-0. Это заключение так же подтверждают значения кислородных индексов, измеренных по ГОСТ 12.1.044-99 (измерения выполнены в ИСПМ им. Н.С. Ениколопова Рудаковой Т.А.). Для композиций с 35, 50 и 75%-ами олигомера **XIVa** ($x=3$) он составил 24,7, 28,5 и 31,4% соответственно. Это

свидетельствует о том, что продукты, содержащие более 50% эпоксифосфазенов, перестают поддерживать горение в стандартных условиях. При горении наблюдается обильное сажевыделение с образованием на пределе коксовой шапки по форме образца. Сажа образуется пористая и ажурная, что подтверждает теоретические данные о механизме влияния добавок фосфазена на стойкость к горению. Стоит отметить, что бромсодержащий модификатор является более эффективным антипиреном, чем хлорсодержащий, что полностью согласуется с литературными данными [128].

Для упрощения получения готовых модифицированных смол был разработан метод прямого синтеза таких композиций с требуемым содержанием фосфазеновых олигомеров **XIV**. Для этого на стадии получения гидроксисодержащих олигомеров **XIII** избыток монофенолята дифенолпропана рассчитывали таким образом, чтобы в дальнейшем, при получении эпоксисодержащих фосфазенов, из его избытка образовывался аналог эпоксидной смолы ЭД-22. После получения гидроксисодержащих фосфазенов в реакционную среду сразу добавляли раствор щелочи в этиловом спирте и избыток эпихлоргидрина. Таким образом, при получении модифицированных эпоксидных смол исключалась стадия выделения гидроксисодержащих фосфазенов и стадия совмещения получаемых модификаторов с эпоксидной смолой. При изучении данных ^{31}P и ^1H ЯМР спектроскопии не было выявлено каких-либо отклонений в ходе реакций. На MALDI-TOF масс-спектре появились неинтенсивные сигналы соединений с увеличенной молекулярной массой на 283, что обусловлено присоединением дифенолпропана к образовавшейся эпоксидной группе. При этом свободная гидроксильная группа присоединившегося дифенолпропана реагирует с эпихлоргидрином с образованием новой эпоксидной группы, поэтому подобное взаимодействие мало влияет на характеристики образующихся продуктов.

Для исследования влияния добавок олигофосфазенов на диэлектрические свойства эпоксидных композиций использовали изометилтетрагидрофталевый ангидрид (ИМТГФА) в качестве отвердителя композиций, составы которых приведены ниже:

Обозначение образца	1	2	3
Эпоксидное число олигомера	22	11	10,3
Содержание олигомера XIVa (масс.%) в смеси с ЭД-22	0	50	75
Количество ИМТГФА (% от массы олигомера) с добавкой 0,1 масс.% УП-606/2	80,0	42,5	40,0
Содержание олигомера XIVa (масс.%) в отвержденной композиции	0	35	50

Зависимости удельного объемного электрического сопротивления (рисунок 25), тангенса угла диэлектрических потерь (рисунок 26А) и диэлектрической проницаемости (рисунок 26Б) от температуры, измеренные по ГОСТ 6433.1-4.-71, показали, что при добавлении и увеличении количества эпоксисодержащего фосфазена заметных изменений, в сравнении с отвержденной промышленной смолой ЭД-22 (образец 1), не происходит.

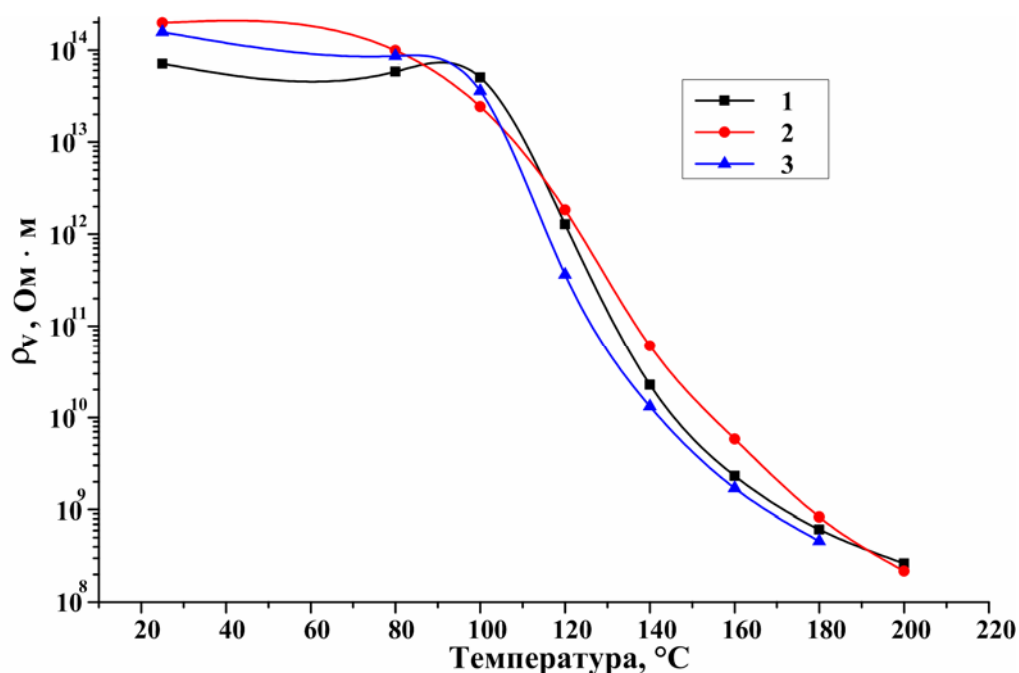


Рисунок 25 – Температурная зависимость удельного объемного электрического сопротивления отвержденных с помощью ИМТГФА олигомеров:

1 – эпоксидная смола ЭД-22; **2** – композиция на основе олигомера **XIVa** с 50% эпоксифосфазена; **3** – то же с 75% эпоксифосфазена

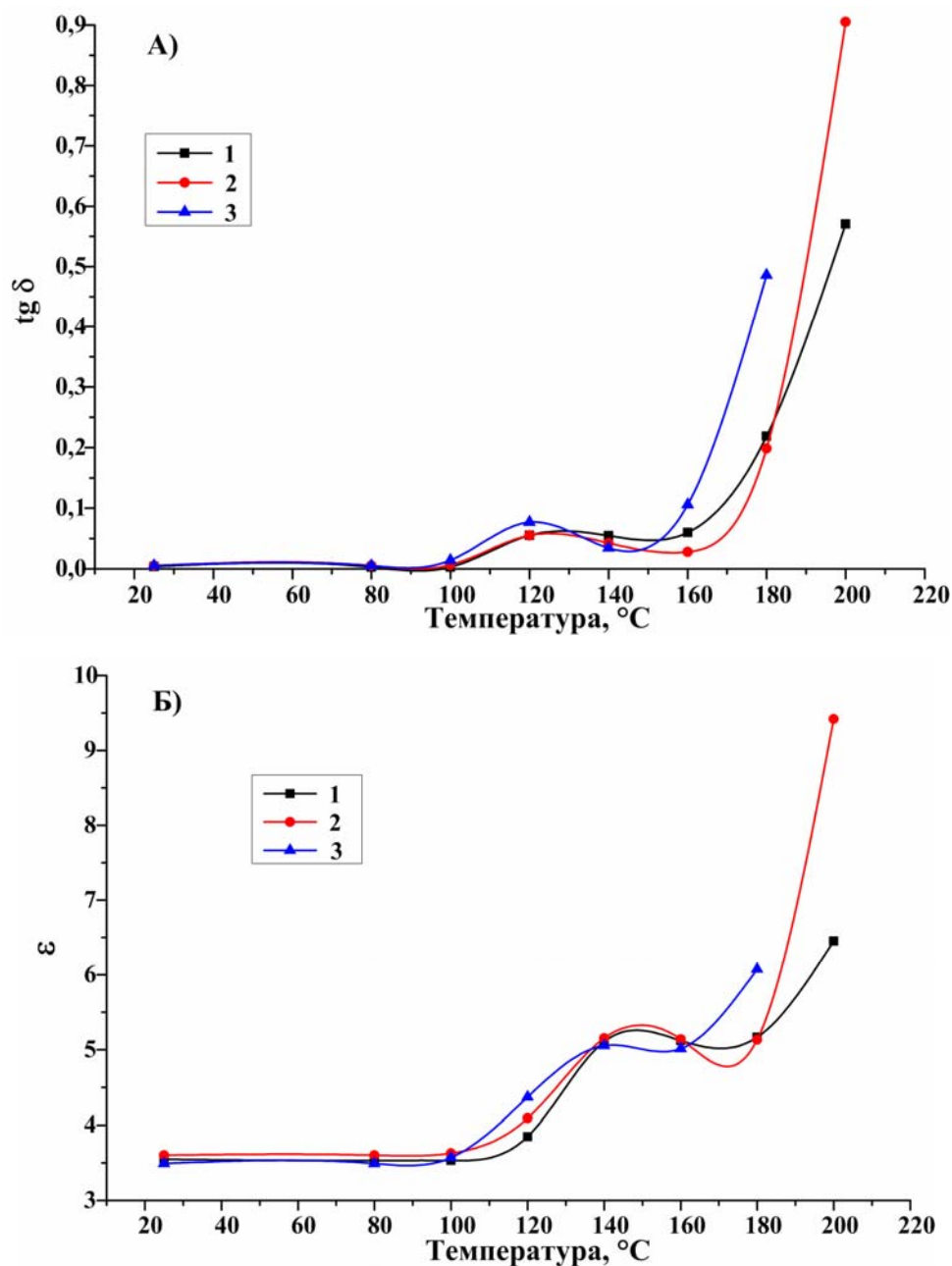


Рисунок 26 – Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь (А) и диэлектрической проницаемости (Б) отвержденных с помощью ИМТГФА олигомеров: **1** – эпоксидная смола ЭД-22; **2** – композиция на основе олигомера **XIVa** с 50% эпоксифосфазена; **3** – то же с 75% эпоксифосфазена

Начало образования гель-фракции в таких образцах при 150 °С начинается через 3,5 минуты. Электрическая прочность (пробивное напряжение) образца **2** составляет 29 кВ/мм, **3** – 27,9 кВ/мм, усадка данных образцов при отверждении 1,0 и 0,9% соответственно, потери массы при выдержке 2 часа при 200 °С 1,4 и 1,2% соответственно. Величины этих характеристик аналогичны характеристикам

промышленной эпоксидной смолы ЭД-22. Это означает, что разработанные модифицированные композиции ничем не уступают промышленным смолам по своим диэлектрическим показателям, но при этом они не поддерживают горение. Поэтому данные олигомеры могут быть также высокоэффективными при получении электроизоляционных негорючих материалов, которые необходимы для современных отраслей и микроэлектроники, например в таких полупроводниковых приборах, как диоды, транзисторы и различные интегральные схемы.

При оценке адгезии полученных композиций к листовому металлу (сталь 3) методом сдвига по ГОСТ 14759-69 был обнаружен когезионный разрыв, т.е. адгезия полученных олигомеров и смолы ЭД-22 выше (образцы отверждали с помощью ИМТГФА и УП606/2 в течение 2 часов при 150 °С), чем прочность. При этом когезионная прочность в ряду образцов **1**, **2** и **3** увеличивается с увеличением содержания эпоксифосфазена ($\sigma_{\text{ког}} = 8,62, 9,20$ и $9,34$ МПа).

Измерение ударной прочности отвержденных олигомеров по ГОСТ 14235-69 (прибор типа Динстат) показало отсутствие существенных изменений величин ударной вязкости (колеблется в районе 8 кДж/м^2), при изменении содержания эпоксисодержащего фосфазена в композиции.

Из полученных данных следует, что разработанные фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры ничем не уступают промышленным эпоксидным смолам, а в некоторых случаях даже превосходят их, но при этом являются негорючими. Следовательно такие олигомеры и композиции на их основе являются перспективными для различных областей науки и техники.

ВЫВОДЫ

1. Синтезирован и охарактеризован ряд новых олигоциклотрифосфазенов с аминными, гидроксильными, гидроксиметилгольными и эпоксидными группами и установлена возможность использования этих олигомеров в качестве отвердителей и модификаторов фенолформальдегидных и эпоксидных олигомеров и для получения огнестойких и негорючих композиций с повышенными термическими и адгезионными характеристиками.
2. Разработан новый эффективный метод синтеза гексакис-п-аминофеноксициклотрифосфазена (АЦФ) с использованием защитной азометиновой группы. Установлена высокая эффективность АЦФ как отвердителя-модификатора композиций на основе эпоксидных олигомеров. С целью дальнейшего повышения эффективности АЦФ как отвердителя-антипирена получены и охарактеризованы аминокфенольные производные на основе ГХФ, п-аминокфенола и галогенфенолов.
3. Взаимодействием Na-фенолята аллилоксидифенолпропана и гексахлорциклотрифосфазена с последующим снятием аллильной защиты впервые выделен и охарактеризован гексакис[4-(2-(4-гидроксифенил)изопропил)феноксид]циклотрифосфазен.
4. С использованием частично замещенного галогенарилоксициклотрифосфазена разработан удобный способ получения гидроксисодержащих арилоксициклофосфазенов с регулируемым количеством ОН-групп. Реакцией формальдегида с олигомерным циклотрифосфазеном, содержащим хлорфеноксид- и гидроксидарилокси-радикалы, синтезированы производные с 3–5 метилольными группами в молекуле. Введение полученных соединений в новолачные фенолформальдегидные смолы повышет термостойкость композиций на их основе.
5. При исследовании эпоксидирования аллилоксиарилоксициклотрифосфазена надкислотами установлена наибольшая эффективность м-хлорнадбензойной кислоты, с использованием которой получен эпоксисодержащий фосфазеновый олигомер с содержанием эпоксидных групп до 13%.

6. Огнестойкие и полностью негорючие олигоэпоксифосфазены синтезированы обработкой смешанных п-галогенфенокси-гидроксиарилоксициклотрифосфазенов эпихлоргидрином. Полученные олигомеры с молекулярной массой от 1000 до 1600 и эпоксидным числом 5-8% легко отверждаются стандартными отвердителями и хорошо совмещаются с обычными эпоксидными смолами.

7. Полученные одностадийным методом смеси обычных эпоксидных и эпоксифосфазеновых олигомеров при содержании последних 50-75 масс % образуют при отверждении композиции с механическими и диэлектрическими показателями на уровне соответствующих промышленных образцов, однако обладающие повышенными огнестойкостью и адгезионными характеристиками.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АЦФ – п-аминофеноксиклотрифосфазен

ГХФ – гексахлорциклотрифосфазен

ДФП – дифенолпропан

ДМСО – диметилсульфоксид

ИМТГФА – изометилтетрагидрофталевый ангидрид

м-ХНБК – м-хлорнадбензойная кислота

НФК – мононадфталевая кислота

ТГА – термогравометрический анализ

ТГФ – тетрагидрофуран

ТЭА – триэтиламин

ФФС – фенолформальдегидные смолы

ЭА – эпоксидирующий агент

ЭХГ – эпихлоргидрин

ЭЧ – эпоксидное число, % содержание эпоксидных групп

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gleria M., De Jaeger R. Aspects of phosphazene research // J. Inorg. Organomet. Polym. 2001. V. 11 (1). P. 1-45.
2. Allcock H. R. Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry // Chem. Rev. 1972. V. 72 (4). P. 315-356.
3. Schenck R., Romer G. Über die phosphornitrilchloride und ihre umsetzungen (I.) // Berich. chemi. gesells. 1924. V. 57 (8). P. 1343–1355.
4. Becke-Goehring M. Nitrogen-phosphorus polymers. Technical report AFML-TR-64-417 (Part 3), Air Force Materials Laboratory (U.S.). 1970. 50 p.
5. Becke-Goehring M., Fluck E. Phosphonitrilic chlorides from phosphorus pentachloride // Angew. Chem. Int. Ed. 1962. V.1 (6). P. 281-285.
6. Becke-Goehring M., Lehr W. Über phosphor-stickstoff-verbindungen. XVI. Die synthese der phosphornitrid-dichloride // Anorg. Allg. Z. Chem. 1964. V.327. P. 128-138.
7. Emsly J., Udy P.B. Elucidation of the reaction of phosphorus pentachloride and ammonium chloride by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy // J. Chem. Soc. A. 1970. P. 3025-3029.
8. Способ получения фосфонитрилхлоридов: а.с. 242165 СССР. МКИ³ C07 F 26/01. № 1211317/23-4; заявл. 15.1.1968; опубл. 25.4.1969. Бюл. № 15. 2 с.
9. Живухин С.М., Киреев В.В., Колесников Г.С., Попилин В.П., Филиппов Е.А. Синтез фосфонитрилхлоридов в присутствии катализаторов // ЖНХ. 1969. Т. 14. С. 1051-1056.
10. Pyridine phosphonitrilic halide trimer process: pat. 4656017 USA. C01B 25/10. № 756799; filed 19.08.1985; date of publish: 7.04.1987. 5 p.
11. Сиротин И.С., Биличенко Ю.В., Сураева О.В., Солодухин А.Н., Киреев В.В. Синтез олигомерных хлорфосфазенов в присутствии $ZnCl_2$ // ВМС. 2013. Т. 55 (2). С. 218-224.
12. Kingston M. Cyclische NCF- und NPF-anionen: synthesen, reaktionen, strukturen // Dissert. 2002. 184 p.

13. Allcock H. R. Phosphorus-nitrogen compounds: cyclic, linear, and high polymeric systems. New York: Academic Press, N. Y. 1972. 498 p.
14. Gleria M., · De Jaeger R. Polyphosphazenes: a review // New aspects in phosphorus chemistry V, Topics in current chemistry. 2005. V. 250. P. 165-251.
15. Dishon B.R., Hirshberg Y. Photochemistry of phosphonitrilic chlorides. I. A photochemical reaction of low-polymeric phosphonitrilic chlorides // J. Polym. Sci. 1949. V. 4 (1). P. 75-82.
16. Patat F., Kollinsky F. Über die polymerisation des phosphornitrilchlorids // Makromol. Chem. 1951. V. 6 (1). P. 292-317.
17. Soulen J.R., Silverman M.S. Polymerization of phosphonitrilic chloride trimer at high pressures and temperatures // J. Polym. Sci., Part A. 1963. V1. P. 823-830.
18. MacCallum J. R., Werninck A. Kinetics of bulk polymerization of trimeric phosphonitrilic chloride // J. Polym. Sci., Part A. 1967. V. 5 (12). P. 3061-3070.
19. Способ получения полидихлорфосфазена: патент 870406 СССР. МКИ C08 G79/02. № 2789985/23-05; заявл. 05.07.1979; опубл. 07.10.1981. Бюл. № 37. 3 с.
20. Способ получения хлорциклофосфазенов: пат. 1047922 СССР. МКИ C08 G79/02. № 3425789/23-05; заявл. 15.04.1982; опубл. 15.10.1983. Бюл. № 38. 4 с.
21. Solution polymerization of chlorophosphazene with sulfur modifier: pat. 4225567 USA. C01B 25/10. №.: 739212; filed: 5.11.1976; date of publish: 30.09.1980. 7 p.
22. Sohn Y.S., Cho Y.H., Baek H., Jung O. Synthesis and properties of low molecular weight polyphosphazenes // Macromol. 1995. V. 28. P. 7566-7568.
23. Carriedo G.A., Alonso F.J.G., Gomez-Elipe P., Fidalgo J.I., Alvarez J.L.G., Presa-Soto A. A simplified and convenient laboratory-scale preparation of ^{14}N or ^{15}N high molecular weight poly(dichlorophosphazene) directly from PCl_5 // Chem. Eur. J. 2003. V. 9. P. 3833-3836.
24. Bilbo A.J., Douglas C.M., Fetter N.R., Herring D.L. Synthesis and thermogravimetric analysis of diol-linked tetrameric hexaphenyldichlorophosphonitrile polymers // J. Polym. Sci., Part A-I. 1968. V. 6 (6). P. 1671-1685.

25. Miyata K., Muraoka K., Itaya T., Tanigaki T., Inoue K. Synthesis and thermal properties of polyesters from cyclotriphosphazene // *Eur. Polym. J.* 1996. V. 32 (11). P. 1257-1261.
26. Kumar D., Gupta A. D. Aromatic cycloliner phosphazene polyimides based on a novel bis-spiro-substituted cyclotriphosphazene diamine // *Macromol.* 1995. V. 28 (18). P. 6323-6329.
27. Kajiwarra M., Saito H. Synthesis of inorganic-organic oligomers including cyclotriphosphazenes and the adhesive properties of the products // *J. Macromol. Sci., Part A.* 1981. V. 16 (4). P. 873-879.
28. Brown D.E., Allen C.W. Homo- and copolymerization of (methacryloyl ethenedioxy)pentachlorocyclotriphosphazene // *J. Inorg. Organomet. Polym.* 1991. V. 1 (2). P. 189-198.
29. Allen C.W., Shaw J.C., Brown D.E. Organophosphazenes. 22. Copolymerization of ((α -methylethenyl)phenyl)pentafluorocyclotriphosphazenes with styrene and methyl methacrylate // *Macromol.* 1988. V. 21. P. 2653-2657.
30. Inoue K., Nakano M., Takagi M., Tanigaki T. Radical polymerization of vinyl monomers containing cyclotriphosphazene and thermal behavior of their polymers // *Macromol.* 1989. V. 22 (4). P. 1530-1533.
31. Bosscher C., Van de Grampel J.C. Synthesis and polymerization of gem-methyl-(vinylbenzyl)tetrachlorocyclotriphosphazene // *J. Inorg. Organomet. Polym.* 1995. V. 5 (3). P. 209-216.
32. Dez I., De Jaeger R. Synthesis and radical polymerization of methacrylate monomers containing cyclotriphosphazene. Thin-layer grafts of their polymers on a poly(vinyl alcohol) surface // *Macromol.* 1997. V. 30. 8262-8269.
33. Selvaraj I.I., Chandrasekhar V. Copolymerization of 2-(4'-vinyl-4-biphenyloxy)pentachlorocyclotriphosphazene with acrylate and methacrylate monomers // *Polymer.* 1997. V. 38 (14). P. 3617-3623.
34. Dez I., De Jaeger R. Organic-inorganic polymers: synthesis and characterization of cyclophosphazene-substituted polyurethanes // *J. Inorg. Organomet. Polym.* 1996. V. 6 (2). P. 111-121.

35. Carroll A.P., Shaw R.A. Phosphorus-Nitrogen Compounds. Part XXI. Alkylthio- and Phenylthio-cyclotriphosphazatrienes // J. Chem. Soc. Part A. 1966. P. 914-921.
36. Оллок Г. Фосфоразотистые соединения. «Мир», М.: 1976.
37. Allcock H.R., Allen R.W., O'Brien J.P. Phosphorus-nitrogen compounds. 30. Synthesis of platinum derivatives of polymeric and cyclic phosphazenes // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99 (12). P. 3984-3987.
38. Mitjaville J., Caminade A.M., Majoral J.P. Facile syntheses of phosphorus containing multisite receptors // Tetrahed. Lett. 1994. V. 35. I.37. P. 6865-6866.
39. Medici A., Fantin G., Pedrini P., Gleria M., Minto F. Functionalization of phosphazenes. 1. Synthesis of phosphazene materials containing hydroxyl groups // Macromol. 1992. V. 25 (10). P. 2569-2574.
40. Попова Г.В., Алекперов Д.А., Sakurai T., Ihara H., Киреев В.В. Синтез полиаминокислот на циклофосфазеновых темплатах // ВМС. 2006. Т. 48 (8). С. 1514-1518.
41. Lu S.Y., Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers // Prog. Polym. Sci. 2002. V. 27. P. 1661-1712.
42. Reed N.N., Janda K.D. Stealth star polymers: a new high-loading scaffold for liquid-phase organic synthesis // Org. Lett. 2000. V. 2 (9). P. 1311-1313.
43. Allcock H.R., Cameron C.G. Synthesis and characterization of photo-cross-linkable small-molecule and high-polymeric phosphazenes bearing cinnamate groups // Macromol. 1994. V. 27. P. 3125-3130.
44. Photocrosslinkable polyphosphazenes and their use as microencapsulation materials: pat. 5464932 USA. C08G. №: 228574; filed: 15.04.1994; date of publish: 7.11.1995. 24 p.
45. Allcock H.R., Kwon S. Glyceryl polyphosphazenes: synthesis, properties, and hydrolysis // Macromol. 1988. V. 21. P. 1980-1985.
46. Inoue K., Negayama S., Itaya T., Sugiyama M. Synthesis of well-defined polystyrene with multi-functional end groups utilizing cyclotriphosphazene // Macromol. Rapid Commun. 1997. V. 18. P. 225-231.

47. Chang J.Y., Ji H.J., Han M.J. Preparation of Star-Branched Polymers with Cyclotriphosphazene Cores // *Macromol.* 1994. V. 27. P. 1376-1380.
48. Yuan W., Tang X., Huang X., Zheng S. Synthesis, characterization and thermal properties of hexarmed star-shaped poly(ϵ -caprolactone)-*b*-poly(D,L-lactide-co-glycolide) initiated with hydroxyl-terminated cyclotriphosphazenes // *Polymer.* 2005. V. 46. P. 1701-1707.
49. Stewart F.F., Harrup M.K. Phosphazene Monomers from the regiospecific reaction of *tert*-butylhydroquinone with hexachlorocyclotriphosphazene: a new composite material precursor // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 72. P. 1085-1090.
50. Mathew D., Nair C.P.R., Ninan K.N. Phosphazene-triazine cyclomatrix network polymers: some aspects of synthesis, thermal and flame-retardant characteristics // *Polym. Int.* 2000. V. 49. P. 48-56.
51. Facchin G., Guarino L., Modesti M., Minto F., Gleria M. Thermosetting resins and azo dyes based on phosphazenes // *J. Inorg. Organomet. Polymer.* 1999. V. 9 (3). P. 133-150.
52. Fantin G., Medici A., Fogagnolo M., Pedrini P., Gleria M., Bertani R., Facchin G. Functionalization of poly(organophosphazenes) – III. Synthesis of phosphazene materials containing carbon-carbon double bonds and epoxide groups // *Eur. Polym. J.* 1993. V. 29 (12). P. 1571-1579.
53. Facchin G., Gleria M., Minto F., Bertani R., Guglielmi M., Brusatin G. Poly(organophosphazenes) containing azo dyes // *Macromol. Rapid Commun.* 1995. V. 16. P. 211-217.
54. Phosphorylation of phosphazenes: pat. 6093758 USA. C08K, C07F. №: 09/334246; filed: 16.01.1999; date of publish: 25.07.2000. 9 p.
55. Kireev V.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Borisov R.S., Prudskov B.M. Synthesis and modification of oligo(aryloxycyclotriphosphazenes) based on 4,4'-dihydroxydiphenyl-2,2-propane // *Polym. Sci., Ser. B.* 2011. V. 53 (7-8). P. 412-419.
56. Allcock H.R., Pucher S.R., Fitzpatrick R.J., Rashid K. Antibacterial activity and mutagenicity studies of water-soluble phosphazene high polymers // *Biomaterials.* 1992. V. 13 (12). P. 857-862.

57. Oxyslkylates cyclic polymeric bis(hydroxyphenoxy)phosphonitriles: pat. 3462518 USA. C07d, C07f, C10m. №: 507679; filed: 15.11.1965; date of publish: 19.08.1969. 3 p.
58. Levchik S.V., Camino G., Luda M.P., Costa L., Lindsay A., Stevenson D. Thermal decomposition of cyclotriphosphazenes. I. Alkyl-aminoaryl ethers // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 67. P. 461-472.
59. Gu X., Wei H., Huang X., Tang X. Synthesis and characterization of a novel curing agent for epoxy resin based on phosphazene derivatives // J. Macr. Sci., Part A. 2010. V. 47 (8). P. 828-832.
60. Aminophenoxyphosphazenes and a process for producing same: pat. 4745206 USA. C07F 9/24. №: 868972; filed: 30.05.1986; date of publish: 17.05.1988. 8 p.
61. Aminophenoxycyclotriphosphazene cured epoxy resins and the composites, laminates, adhesives and structures thereof: pat. 4668589 USA. C08G 79/02. №: 806572; filed: 21.11.1985; date of publish: 26.05.1987. 9 p.
62. Kumar D., Fohlen G.M., Parker J.A. The curing of epoxy resins with aminophenoxycyclotriphosphazenes // J. Polym. Sci., Part A. 1986. V. 24(10). P. 2415-2424.
63. Kumar D., Fohlen G.M., Parker J.A. High-strength fire- and heat-resistant imide resins containing cyclotriphosphazene and hexafluoroisopropylidene groups // J. Polym. Sci., Part A. 1984. V. 22(4). P. 927-943.
64. Kumar D., Fohlen G.M., Parker J.A. Bis-, tris-, and tetrakis-maleimidophenoxy-triphenoxycyclotriphosphazene resins for fire- and heat-resistant applications // J. Polym. Sci., Part A. 1983. V. 21(11). P. 3155-3167.
65. Thermoset polymer from nadimido-substituted cyclophosphazenes: pat. 4806606. C08F 26/00. №: 155673; filed: 16.02.1988; date of publish: 21.02.1989. 12 p.
66. Kumar D., Fohlen G.M., Parker J.A. Fire- and heat-resistant polymer based on maleimido-substituted 2,2-bis(anilino)-4,4,6,6-tetrakis-(4-aminophenoxy)-cyclotriphosphazene // J. Polym. Sci., Part A. 1984. V. 22(5). P. 1141-1151.

67. Chen-Yang Y.W., Chuang Y.H. Synthesis and Thermal Properties of Cyclotriphosphazene Containing Polyamides // *Phosph. Sulf. Sil. Rel. Elem.* 1993. V. 76. P. 261-264.
68. Chen-Yang Y.W., Lee H.F., Chen S.F., Li C.Y., Chiu Y.S. A study of synthesis and thermal properties of cyclotriphosphazene-containing polyimides // *Phosph. Sulf. Sil. Rel. Elem.* 1996. V. 110. P. 75-78.
69. Попова Г.В, Алекперов Д.А., Sakurai T., Ihara H., Киреев В.В. Синтез функциональных полиаминокислот на циклофосфазеновых темплатах // *ВМС. Сер. Б.* 2006. Т. 48(8). С. 1514-1518.
70. Alekperov D., Shirosaki T., Sakurai T., Popova G., Kireev V., Ihara H. Synthesis and conformational characterization of oligopeptide–cyclotriphosphazene hybrids // *Polym. Jour.* 2003. V. 35 (5). P. 417-421.
71. Kober E., Lederle H., Ottmann G. Reactions of phosphonitrilic chloride with p-nitrophenol // *Inorg. Chem.* 1966. V. 5 (12). P. 2239-2240.
72. Ottmann G., Lederle H., Hooks H., Kober E. Aminophenoxy- and isocyanatophenoxyphosphonitriles // *Inorg. Chem.* 1967. V. 6 (2). P. 394-395.
73. Киреев В.В., Бредов Н.С., Биличенко Ю.В., Лысенко К.А., Борисов Р.С., Чуев В.П. Эпоксидные олигомеры на основе эвгенольных циклотрифосфазеновых производных // *ВМС, сер. А.* 2008. Т. 50. С. 951-958.
74. Inoue K., Kaneyuki S., Tanigaki T. Polymerisation of 2-(4-methacryloyloxy) pentachlorotriphosphazene // *J. Polym. Sci., Part A.* 1992. V. 30(1). P. 145-148.
75. Liu H., Wang X., Wu D. Novel cyclotriphosphazene-based epoxy compound and its application in halogen-free epoxy thermosetting systems: Synthesis, curing behaviors, and flame retardancy // *Polym. Deg. Stab.* 2013. In press (available online). P. 1-17.
76. Liu R., Wang X. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene-based epoxy resin // *Polym. Deg. Stab.* 2009. V. 94. P. 617-624.
77. Liu F., Wei H., Huang X., Zhang J., Zhou Y., Tang X. Preparation and properties of novel inherent flame-retardant cyclotriphosphazene-containing epoxy Resins // *Jour. Macromol. Sci., Part B.* V. 49 (5). P. 1002-1011.

78. El Gouri M., El Bachiri A., Hegazi S. E., Rafik M., El Harfi A. Thermal degradation of a reactive flame retardant based on cyclotriphosphazene and its blend with DGEBA epoxy resin // Polym. Deg. Stab. 2009. V. 94. P. 2101-2106.
79. El Gouri M., El Bachiri A., Hegazi S.E., Ziraoui R., Rafik M., El Harfi A. A phosphazene compound multipurpose application – composite material precursor and reactive flame retardant for epoxy resin materials // J. Mater. Environ. Sci. 2011. V. 2 (4). P. 319-334.
80. Gu X., Huang X., Wei H., Tang X. Synthesis of novel epoxy-group modified phosphazene-containing nanotube and its reinforcing effect in epoxy resin // Europ. Polym. Jour. 2011. V. 47. P. 903-910.
81. Clayden J., Greeves N., Warren S., Wothers P. Organic chemistry. Oxford: Oxford University Press. 2000. 1512 p.
82. Pralus M., Lecoq J.C., Schirmann J.P. Chapter: New ways in the catalytic epoxidation of olefins by hydrogen peroxide. Fundamental Research in Homogeneous Catalysis. V. 3. New York: Plenum press, New York and London. 1979. P. 327-343.
83. Lu X., Liu Y., Sun B., Cindric B., Deng L., Catalytic enantioselective peroxidation of α,β -unsaturated ketones // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 8134-8135.
84. Makosza M., Sienkiewicz K. Hydroxylation of nitroarenes with alkyl hydroperoxide anions via vicarious nucleophilic substitution of hydrogen // J. Org. Chem. 1998. V. 63. P. 4199-4208.
85. Prileshaev N. Oxydation ungesättigter Verbindungen mittels organischer Superoxyde // Chem. Ber. 1909. V. 42. P. 4811-4815.
86. P. Адамс. Органические реакции, Т.7. Москва: Издательство иностранной литературы. 1956. 552 с.
87. Campanella A., Fontanini C., Baltanás M.A. High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated in situ // Chem. Eng. Jour. 2008. V. 144. P. 466-475.
88. Greene T.W., Wuts P.G.M. Protective groups in organic chemistry; 3rd ed. NewYork: John Wiley & Sons. 1999. 747 p.

89. Yang J.H., Zhang X., Liu W.Y. Efficient and green tetrahydropyranylation and deprotection of alcohols and phenols by using activated carbon supported sulfuric acid // *Chin. Chem. Lett.* 2007. V. 19. P. 893-896.
90. Prabhavathi Devi B.L.A., Gangadhar K.N., Siva Kumar K.L.N., Shiva Shanker K., Prasad R.B.N., Sai Prasad P.S. Synthesis of sulfonic acid functionalized carbon catalyst from glycerol pitch and its application for tetrahydropyranyl protection/deprotection of alcohols and phenols // *J. Catal.* 2011. V. 345. P. 96-100.
91. Carato P., Laconde G., Ladjel G., Depreux P., Hénichart, J.P. A new mild and rapid deprotecting method for aryl cyclohex-2-en-1-yl ethers to phenols // *Tetrahedron Lett.* 2002. V. 43. P. 6533-6535.
92. Villedieu E., Lopin-Bon C., Berteina-Raboin S. A simple and selective method for the O-AcCl removal using sodium borohydride // *Tetrahedron Lett.* 2010. V. 51. P. 2115-2118.
93. Shirini F., Sakhaei A., Abedini M. $V(HSO_4)_3$ catalyzed chemoselectivity acetylation of alcohols and phenols in solution and under solvent-free conditions // *Chin. Chem. Lett.* 2009. V. 20. P. 439-443.
94. Guibe F. Allylic protecting groups and their use in a complex environment. Part I: Allylic protection of alcohols // *Tetrahedron.* 1997. V. 53. P. 13509-13556.
95. Cunningham J., Gigg R., Warren C.D. The allyl ether as a protection group in carbohydrate chemistry // *Tetrahedron Lett.* 1964. V. 5. P. 1191-1196.
96. Espanet B., Dunach E., Perichon J. $SmCl_3$ -catalyzed electrochemical cleavage of allyl ethers // *Tetrahedron Lett.* 1992. V. 33. P. 2485-2488.
97. Kadam S.M., Nayak S.K., Banerji A. Low-valent titanium: a new approach to deprotection of allyl and benzyl groups // *Tetrahedron Lett.* 1992. V. 33. P. 5129-5132.
98. Thomas R.M., Mohan G.H., Iyengar D.S. A novel, mild and facile reductive cleavage of allyl ethers by $NaBH_4/I_2$ // *Tetrahedron Lett.* 1997. V. 38. P. 4721-4724.
99. Thomas R.M., Reddy G.S., Iyengar D.S. An efficient and selective deprotection of allyl ethers by a $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ -NaI // *Tetrahedron Lett.* 1999. V. 40. P. 7293-7294.
100. Dahlen A., Sundgren A., Lahmann M., Oscarson S., Hilmersson G. SmI_2 /Water/Amine mediates cleavage of allyl ether protected alcohols: application in

carbohydrate synthesis and mechanistic considerations // *Org. Lett.* 2003. V. 5. P. 4085-4088.

101. Ishizaki M., Yamada M., Watanabe S., Hoshino O., Nishitani K., Hayashida M., Tanaka A., Hara H. Palladium charcoal-catalyzed deprotection of O-allylphenols // *Tetrahedron*. 2004. V. 60. P. 7973-7981.

102. Gigg R., Warren C.D. The allyl ether as a protecting group in carbohydrate chemistry // *Tetrahedron Lett.* 1967. V. 8. P. 1683-1684.

103. Дж. МакОми. Защитные группы в органической химии. Москва: Мир. 1976. 386 с.

104. Rebstock M.C., Crooks H.M., Controulis J., Bartz Q.R. Chloramphenicol (chloromycetin): IV. Chemical studies // *J. Am. Chem. Soc.* 1949. V.71. P. 2458-2462.

105. Çosut B., Hacivelioglu F., Durmus M., Kılıç A., Yesilot S. The synthesis, thermal and photophysical properties of phenoxycyclotriphosphazeny-substituted cyclic and polymeric phosphazenes // *Polyhedron*. 2009. V. 28. P. 2510-2516.

106. Okutan E., Çosut B., Kayıran S. B., Durmus M., Kılıç A., Yesilot S. Synthesis of a dendrimeric phenoxy-substituted cyclotetraphosphazene and its non-covalent interactions with multiwalled carbon nanotubes // *Polyhedron*. 2014. V. 67. P. 344-350.

107. Diaz C., Barbosa M., Godoy Z. Monobranched and hyperbranched dendrimers based on cyclophosphazene containing nitrile and phosphine donors and their Fe and Ru organometallic derivatives // *Polyhedron*. 2004. V. 23. P. 1027-1035.

108. J. Barbera, Jimenez J., Laguna A., Oriol L., Perez S., Serrano J. L. Cyclotriphosphazene as a dendritic core for the preparation of columnar supermolecular liquid crystals // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. P. 5437-5445.

109. Yuan W., Zhu L., Huang X., Zheng S., Tang X. Synthesis, characterization and degradation of hexa-armed star-shaped poly(L-lactide)s and poly(D,L-lactide)s initiated with hydroxyl-terminated cyclotriphosphazene // *Polym. Deg. Stab.* 2005. V. 87. P. 503-509.

110. Inoue K., Sakai H., Ochi S., Itaya T., Tanigaki T. Preparation and conformation of hexaarmed star poly(β -benzyl-L-aspartates) utilizing hexakis(4-

aminophenoxy)cyclotriphosphazenes // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 10783-10784.

111. Omotowa B.A., Phillips B.S., Zabinski J.S., Shreeve J.M. Phosphazene-based ionic liquids: synthesis, temperature-dependent viscosity, and effect as additives in water lubrication of silicon nitride ceramics // Inorg. Chem. 2004. V. 43. P. 5466-5471.

112. Bertani R., Chaux F., Gleria M., Metrangolo P., Milani R., Pilati T., Resnati G., Sansotera M., Venzo A. Supramolecular rods via halogen bonding-based self-assembly of fluorinated phosphazene nanopillars // Inorg. Chim. Acta. 2007. V. 360. P. 1191-1199.

113. Devapal D., Packirisamy S., Reghunadhan Nair C.P., Ninan K.N. Phosphazene-based polymers as atomic oxygen resistant materials // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 5764-5766.

114. Fei S.-T., Wood R.M., Lee D.K., Stone D.A., Chang, H.-L. Allcock H.R. Inorganic-organic hybrid polymers with pendent sulfonated cyclic phosphazene side groups as potential proton conductive materials for direct methanol fuel cells // Jour. Memb. Sci. 2008. V. 320. P. 206-214.

115. Qian L., Ye L., Qiu Y., Qu S. Thermal degradation behavior of the compound containing phosphaphenanthrene and phosphazene groups and its flame retardant mechanism on epoxy resin // Polymer. 2011. V. 52. P. 5486-5493.

116. Scaffaro R., Botta L., La Mantia F.P., Magagnini P., Acierno D., Gleria M., Bertani R. Effect of adding new phosphazene compounds to poly(butylene terephthalate)/polyamide blends. I: Preliminary study in a batch mixer // Polym. Degr. Stab. 2005. V. 90. P. 234-243.

117. Вайсбергер А., Проскауер Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: издательство иностранной литературы, 1958. 519 с.

118. ГОСТ 28157-89. Пластмассы. Методы определения стойкости к горению. М., 1989. 10 с.

119. ГОСТ 12.1.044-99. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. М., 1999. 96 с.

120. ГОСТ 6433.1.-71. Материалы электроизоляционные твердые. Условия окружающей среды при подготовке образцов и испытаний. М., 1971. 8 с.
121. ГОСТ 6433.2.-71. Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения электрического сопротивления при постоянном напряжении. М., 1971. 23 с.
122. ГОСТ 6433.3.-71. Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения электрической прочности при переменном (частоты 50 Гц) и постоянном напряжении. М., 1971. 21 с.
123. ГОСТ 6433.4.-71. Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости при частоте 50 Гц. М., 1971. 18 с.
124. ГОСТ 14759-69. Клеи. Метод определения прочности при сдвиге. М., 1969. 14 с.
125. ГОСТ 14235-69. Пластмассы. Метод определения ударной вязкости на приборе типа Динстат. М., 1969.
126. Сергеев В.А., Дорошенко Ю.Е., Коршак В.В. О взаимосвязи строения и свойств сшитых фенолформальдегидных полимеров // ВМС, сер. Б. 1967. Т. 9. С. 688-692.
127. Ullmann F., Brittner K. Uber die Herstellung von Oxyuvitaldehyd aus p-Kresol // Chemische Berichte. 1909. V. 42. P. 2539-2541.
128. Horrocks A. R., Price D. Fire retardant materials. Abington, Cambridge: Woodhead Publishing Limited. 2001. 429 p.